CONSEIL NATIONAL DE RECHERCHES DU CANADA

COMITE ASSOCIE DU CNRC SUR LES CRITERES SCIENTIFIQUES

CONCERNANT

L'ETAT DE L'ENVIRONNEMENT

POLYCHLORO-DIBENZO-p-DIOXINES

Limites des méthodes analytiques actuelles

SOUS-COMITE DES PESTICIDES ET DES PRODUITS ORGANIQUES INDUSTRIELS

En collaboration avec

LE SOUS-COMITE DE L'EAU

Publication CNRC n° 18577

du

Secrétariat de l'environnement

Droits de la Couronne réservés

1982

Disponible moyennant commandes prépayées auprès du:

Service des publications, NRCC/CNRC
Ottawa, Canada K1A 0R6

Prix: $ 8.00

Le Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement a été créé par le Conseil national de recherches du Canada en réponse à un mandat du gouvernement fédéral visant à élaborer des directives scientifiques pour définir la qualité de l'environnement. Ce Comité s'intéresse strictement aux critères scientifiques, les normes de pollution et les objectifs étant la responsabilité des autorités de réglementation et étant établis dans le but de lutter contre la pollution. Ces normes et objectifs sont d'abord basés sur des critères scientifiques, mais ils tiennent compte également de l'impact socio-économique optimal des mesures proposées ainsi que de l'état de la technologie existante.

Le programme du Comité associé comprend l'évaluation des données disponibles relatives à la probabilité des effets de produits de contamination sur les organismes récepteurs, ainsi que l'appréciation des principes fondamentaux et des connaissances scientifiques qui y sont apparentés. On s'intéresse surtout aux produits de contamination et aux organismes récepteurs (et leurs interactions) qui sont importants pour notre pays, car les évaluations faites dans d'autres pays ou dans d'autres régions ne s'avèrent pas toujours pertinentes pour le Canada.

Les membres du Comité associé, de ses Sous-comités et de ses Groupes d'experts siègent à titre volontaire et sont choisis suivant leur compétence individuelle et leur expérience applicable, tout en tenant compte de l'équilibre qu'il faut conserver entre tous les secteurs au Canada. La responsabilité de la qualité des documents d'étude appartient au Comité associé. Chaque rapport est soigneusement revu suivant une méthode comprenant des étapes multiples, méthode qui a été établie et qui est contrôlée par le Conseil national de recherches du Canada, afin de conserver l'objectivité dans la présentation de connaissances scientifiques, la publication et la diffusion d'un rapport n'étant effectuées qu'après révision complète.

Nous invitons les intéressés à émettre des commentaires sur les documents du Comité associé, commentaires qui seront ensuite soigneusement revus par des Groupes d'experts. On envisage la révision périodique de ces critères scientifiques au fur et à mesure des nouvelles connaissances.

Tous les ouvrages publiés par le Comité associé le sont en français et en anglais.

MANDAT DU SOUS-COMITE DES PESTICIDES ET PRODUITS CHIMIQUES ORGANIQUES INDUSTRIELS

(1) Rédaction de rapports critiques faisant l'appréciation et la collation des diverses relations de cause à effet, permettant l'estimation de produits chimiques organiques de synthèse au Canada. Ces documents établiront des critères servant à évaluer les modes d'utilisation présents et futurs; et

(2) Identification des lacunes dans les critères disponibles et préparation de recommandations pour la recherche future dans ces domaines.

Pour remplir ce mandat, le Sous-comité a dressé une liste d'un certain nombre de composés prioritaires qui feront l'objet d'études. De vastes rapports mettront en perspective les observations diverses et quelque peu obscures dont fait état la littérature. Les documents comprennent des comptes rendus qui résument les critères disponibles et la recherche nécessaire. Ils contiennent également les données sur lesquelles est basée la vue d'ensemble.

Le mandat du Sous-comité ne comprend ni l'élaboration d'objectifs et de normes, ni le développement d'évaluations des risques, ni l'établissement de modes d'emploi homologués au Canada. Le Sous-comité ne tient nullement compte des aspects techniques, économiques, esthétiques, juridiques ou politiques, mais s'intéresse uniquement à l'information scientifique et aux critères environnementaux. Les documents constituent l'un des éléments nécessaires à la considération et à l'évaluation des risques. D'autres organismes, tant fédéraux que provinciaux, ont la responsabilité de décider des usages des produits chimiques organiques de synthèse au Canada et il leur appartient de trouver un juste milieu entre les risques et les avantages associés à l'emploi de ces produits dans notre société.

Veuillez adresser toutes demandes de renseignements concernant les activités du Sous-comité au: Secrétariat de l'environnement du Conseil national de recherches du Canada, Ottawa (Canada).

MEMBRES DU GROUPE

H. McLeod (président)
Division de la recherche sur les aliments
Direction générale de la protection de la santé
Santé et Bien-être Canada
Ottawa (Ont.) L1A OL2

M.J. Boddington (secrétaire)
Secrétariat de l'environnement
Conseil national de recherches
100, promenade Sussex
Ottawa (Ont.) K1A OR6

J.R. Roberts (responsable nommé)
Secrétariat de l'environnement
Conseil national de recherches
100, promenade Sussex
Ottawa (Ont.) K1A OR6

O. Hutzinger
Université d'Amsterdam
Nieuweachtertracht 166
1018WZ
Amsterdam, Pays-Bas

R. Lao
Direction générale de l'assainissement de l'air
Centre technique de la pollution de l'air
River Road
Ottawa (Ont.) K1A 1C8

W. Miles
Laboratoire de spectrométrie de masse
Division des services d'analyse
Agriculture Canada
Ottawa (Ont.) K1A OC5

R.J. Norstrom
Service canadien de la faune
Environnement Canada
Hull (Qué.) K1A OE7

J. Ryan
Division de la recherche sur les aliments
Direction générale de protection de la santé
Santé et Bien-être Canada
Ottawa (Ont.) K1A OL2

S.H. Safe
Département de chimie
Université de Guelph
Guelph (Ont.) N1G 2W1

J. Singh
Laboratoire de spectrométrie de masse
Division des services d'analyse
Agriculture Canada
Ottawa (Ont.) K1A OC5

R.D. Smillie
Direction des laboratoires
Ministère de l'Environnement de l'Ontario
Resources Road
Rexdale (Ont.)

H. Tosine
Section des pesticides
Direction des laboratoires
Ministère de l'Environnement de l'Ontario
Resources Road
Rexdale (Ont.)

REMERCIEMENTS

Le Groupe tient à remercier E. Maser et P. Curry du concours qu'ils lui ont prêté lors de la présentation du présent rapport en vue de sa publication, ainsi que M. Given et K. O'Connor pour les travaux de secrétariat, et leur grande patience.

TABLE DES MATIERES

		PAGE
LISTE DES FIGURES		ix
LISTE DES TABLEAUX		x
LISTE DES ANNEXES		xiii
GLOSSAIRE DES ABREVIATIONS		xiv
1.0	INTRODUCTION, CRITIQUE ET RECOMMANDATIONS	1
1.1	Introduction	1
1.2	Critique	3
1.3	Recommandations	8
2.0	METHODES D'ANALYSE DES RESIDUS	9
2.1	Introduction	9
2.2	Matrices biologiques	12
2.2.1	Extraction	14
2.2.2	Nettoyage	14
2.3	Sources de combustion	18
2.3.1	Types d'échantillons	20
2.3.1.1	Scories	23
2.3.1.2	Eau d'extinction	23
2.3.1.3	Cendres volantes	23
2.3.1.4	Gaz de cheminée	23
2.3.2	Extraction	26
2.3.3	Nettoyage	26
2.3.4	Interprétation des résultats	27
2.4	Préparations	27
2.4.1	Extraction	28
2.4.2	Nettoyage	28
2.5	Chromatographie en phase gazeuse	32
2.6	Détection et dosage	34
2.7	Résumé des techniques de caractérisation	41
3.0	BIOANALYSE	45
3.1	Epreuve radio-immunologique	45
3.2	Induction de l'aryl-hydrocarbure-hydroxylase	48
3.3	Récepteur cytosol	52

TABLE DES MATIERES (SUITE)

		PAGE
4.0	CRITERES DE SECURITE EN LABORATOIRE	55
4.1	Conception du laboratoire	55
4.1.1	Accès restreint	55
4.1.2	Disposition	55
4.1.3	Aération	56
4.1.4	Services fournis au laboratoire	57
4.2	Techniques de laboratoire	57
4.2.1	Manipulation des étalons	57
4.2.2	Manipulation des échantillons	57
4.2.3	Transport interlaboratoire	58
4.2.3.1	A l'intérieur de l'immeuble	58
4.2.3.2	Expédition à l'extérieur	58
4.2.4	Entretien	58
4.2.5	Elimination des solvants	59
4.2.6	Décontamination	59
4.2.7	Sécurité du personnel	59
4.2.8	Mesures d'urgence	60
ANNEXES		61
REFERENCES		175

LISTE DES FIGURES

FIGURE		PAGE
1-1	Coefficients de variation obtenus dans divers laboratoires en fonction de la concentration	5
2-1	Types d'échantillons dont il y a lieu de contrôler la présence dans les procédés d'incinération	21
2-2	Schéma général d'un incinérateur	22
2-3	Schéma général d'un train d'échantillonnage	25
3-1	Courbe représentant la réponse en fonction de la dose pour induction de la AAH par la 2,3,7,8-T_4CDD dans un mélange DMSO-eau	50
3-2	Efficacité relative de la liaison compétitive de la 2,3,7,8-T_4CDD et d'un mélange de PCDD/PCDF dans des cendres volantes	53
V-1	(A) H_2SO_4/silice/alumine et (B) $AgNO_3$/silice/alumine, colonnes utilisées pour nettoyer les tissus de poisson	144
VII-1	Plan du laboratoire pour contaminants dangereux	160

POLYCHLORODIBENZO-p-DIOXINES:

LIMITES DES MÉTHODES ANALYTIQUES ACTUELLES

CNRC N° 18577

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU		PAGE
1-1	Liste des congénères de polychloro-dibenzo-p-dioxine par homologue et par isomère (nombre d'isomères)	2
2-1	Critères permettant de coter les publications portant sur les méthodes de dosage des PCDD	11
2-2	Liste des matrices selon leur origine	13
2-3	Systèmes d'extraction acide, basique et neutre, avec durée et techniques	15
2-4	Certaines séquences de nettoyage	16
2-5	Représentation schématique de quelques séquences de nettoyage pour illustrer le degré de séparation des homologues et/ou des isomères	19
2-6	Techniques d'extraction et de nettoyage de diverses préparations	29
2-7	Solubilité de certains congénères des PCDD dans des solvants organiques	31
2-8	Spécifications de certaines colonnes à garnissage et de certaines colonnes capillaires utilisées depuis peu pour doser les PCDD	33
2-9	Certaines références décrivant les divers systèmes SM (et leurs paramètres) capables de doser des quantités de T_4CDD de l'ordre du pg	35
2-10	Certains composés susceptibles d'interférer lors du dosage des T_4CDD aux valeurs de m/e = 319.8966 et 321.8936	38
2-11	Résumé de certaines données publiées en faisant état des méthodes de confirmation pour la 2,3,7,8-T_4CDD récupérée à partir de matrices enrichies et dosées par CG/SM ou CG/CE.	40
3-1	Spécificité aux PCDD et aux PCDF de l'épreuve radio-immunologique	46
3-2	Réactivité croisée aux PCDD et aux PCDF par rapport à celle de la 2,3,7,8-T_4CDD	47

LISTE DES TABLEAUX (SUITE)

TABLEAU		PAGE
3-3	Problèmes que comporte la mise au point de l'épreuve radio-immunologique pour le dosage de T_4CDD	49
3-4	Comparaison de la CG-CE et de l'induction de la AAH pour déceler la présence de PCDD toxiques dans la gélatine	51
3-5	Résumé des quantités de PCDD et de PCDF dans un extrait de cendres volantes	54

LISTE DES ANNEXES

		PAGE
I.0	Tableaux résumant les méthodes qui ont été étudiées pour l'analyse de matrices biologiques et environnementales	63
II.0	Tableaux résumant les méthodes qui ont été étudiées pour l'analyse des sources de combustion	89
III.0	Tableaux résumant les méthodes qui ont été étudiées pour l'analyse des préparations A. Chlorophénols B. Herbicides phénoxy C. Autres	101
IV.0	Méthodes utilisées par le Service canadien de la faune d'Environnement Canada (SCF-EC) pour doser les T_4CDD dans les oeufs de goélands argentés. Fournies par R.J. Norstrom	125
V.0	Méthode utilisée par le ministère de l'Environnement de l'Ontario principalement pour analyser des tissus de poisson et des eaux brutes et traitées. Fournie par H. Tosine	141
VI.0	Méthodes d'extraction et de nettoyage utilisées par Agriculture Canada pour doser les PCDD dans le pentachlorophénol et le tétrachlorophénol. Fournies par W.P. Cochrane, J. Singh et J. Scott	151
VII.0	Description d'un laboratoire destiné à l'analyse de contaminants dangereux (PCDD/PCDF). Fournie par H. Tosine	157
VIII.0	Liste des étalons analytiques de PCDD et de PCDF disponibles dans différents laboratoires canadiens	171

GLOSSAIRE DES ABREVIATIONS

PCDD	polychloro-dibenzo-ρ-dioxine
M_1CDD	monochloro-dibenzo-ρ-dioxine
D_2CDD	dichloro-dibenzo-ρ-dioxine
T_3CDD	trichloro-dibenzo-ρ-dioxine
P_5CDD	pentachloro-dibenzo-ρ-dioxine
H_6CDD	hexachloro-dibenzo-ρ-dioxine
H_7CDD	heptachloro-dibenzo-ρ-dioxine
O_8CDD	octachloro-dibenzo-ρ-dioxine
DD	dibenzo-ρ-dioxine
PCDF	polychloro-dibenzo-furane les homologues sont désignés de la même façon que les PCDD, sauf que l'on remplace CDD par CDF
DF	dibenzo-furane
CP	chlorophénol
T_3CP	trichlorophénol
T_4CP	tétrachlorophénol
P_5CP	pentachlorophénol
NaP_5CP	pentachlorophénate de sodium
PCPOP	polychlorophénoxyphénols
2,4-D	acide 2,4-dichloro-phénoxyacétique
2,4,5-T	acide 2,4,5-trichloro-phénoxyacétique
tonne	10^3 kilogrammes
kg	kilogramme
g	gramme
mg	milligramme
µg	microgramme
ng	nanogramme
pg	picogramme
fg	femtogramme
ppt	parties pour mille

GLOSSAIRE DES ABREVIATIONS (SUITE)

AEI	Associated Electrical Industries
API	Ionisation sous pression atmosphérique
CC	Détecteur de conductivité électrolytique Couslon
CCM	Chromatographie en (sur) couche mince
CE	Capture d'électrons
CG	Chromatographie en phase gazeuse
CGL	Chromatographie gaz-liquide
CL	Chromatographie en phase liquide
conj.	Conjointe (étude)
C.V.	Coefficient de variation
DMFA	Diméthyl formamide
DP/SRM	Sonde directe/détection de réactions spécifique
EL	Eluer/éluat
Enrich.	Enrichissement
Finn.	Finnigan
FR	Faible résolution
HETP	Hauteur d'étage équivalent
HR	Haute résolution
HewP	Hewlett Packard
IC	Ionisation chimique
IE	Impact électronique
IF	Détecteur à ionisation par flamme
IR	Infrarouge
KTP	Millier d'étages théoriques
LDD	Limite de détection
L/L	Liquide/liquide
MID	Détection d'ions multiples
MIS	Sélection d'ions multiples
MNCI	Ionisation chimique (méthane) - faisceau négatif
MONCI	Ionisation chimique (méthane - oxygène) - faisceau négatif
MPCI	Ionisation chimique (méthane) - faisceau positif
NIAP	Ionisation chimique à la pression atmosphérique - faisceau négatif
O/C	Pesticide organochloré
ODS	Octadécylsilyle
ONCI	Ionisation chimique (oxygène) à la pression atmosphérique - faisceau négatif
PE	Pression élevée
PI	Phase inversée
S:B	Rapport signal/bruit
SID	Détection ions uniques
SIM	Contrôle ions uniques
SM	Spectrométrie de masse (spectrométrie)
TCD	Détecteur de conductivité thermique
UV	Ultra-violet
Var.	Varian

acét.	acétone
act.	activé(e)
anhy.	anhydre
aj.	ajouter
aq.	aqueux
benz.	benzène
cap.	capillaire
chrom.	chromatographie
col.	colonne
conc.	concentrer (é, ée)
ds.	dans
d.e.	diamètre extérieur
d.i.	diamètre intérieur
dis.	dissoudre (dissous)
	écart-type
échant.	échantillon
éthyl.	éthylique (comme pour éther éthylique)
évap.	évaporer/évaporation
ext.	extraire/extrait
enrich.	enrichir/enrichi
frac.	fractionner
frag.	fragmenter/fragmentation
gran.	granulométrie
hex.	hexane
homog.	homogénéiser/homogénat
lav.	lavage/laver
m/e	masse/charge
mél.	mélange/mélanger
m/m	masse/masse
moy.	moyenne
neut.	neutraliser
part.	partage (comme pour partage L/L)
pét.	pétrole (comme pour éther de pétrole)
pos.	positif
poud.	poudre
réc.	récupération
redis.	redissoudre
rés.	résolution
rét.	rétention
sat.	saturer(é)
séc.	sécher
sol.	solution
tol.	toluène
u.m.a.	unités de masse atomique
vol.	volume
v/v	volume/volume
xyl.	xylène
+	ajouter/avec

1.0 INTRODUCTION, CRITIQUE ET RECOMMANDATIONS

1.1 INTRODUCTION

On soupçonne maintenant que les polychloro-dibenzo-ρ-dioxines (PCDD) sont des contaminants ominiprésents dans les écosystèmes terrestres et aquatiques. Il existe 75 PCDD différentes (Tableau 1-1) dont certaines seraient extrêmement toxiques et d'autres, relativement inoffensives. Il s'agit de savoir lesquelles sont présentes dans notre environnement, leur concentration et leur toxicité relative. De nombreuses études exhaustives[α] ont abordé certains aspects liés à l'élaboration de critères scientifiques, mais sans jamais résoudre ces questions fondamentales. Le groupe d'experts internationaux convoqués par le comité associé du CNR sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement a entrepris:

1) d'identifier la question clé qu'il faudra se poser pour résoudre ce problème;
2) d'identifier et de déterminer la validité des critères scientifiques associés nécessaires pour fournir des réponses;
3) de recommander des mesures qui permettront d'élargir la base de données.

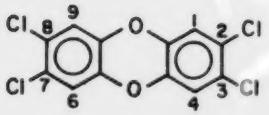
Quel que soit le problème à résoudre, il est crucial de bien comprendre dans quelle mesure la méthode analytique est valide. Par exemple, comment être certain qu'une PCDD dont on signale la présence a été correctement identifiée et que sa concentration a été mesurée avec précision? Cette question à elle seule justifie, par sa complexité, la préparation de la présente monographie qui traite en particulier de l'analyse chimique et qui accompagne le rapport intitulé "Polychloro-dibenzo-ρ-dioxines: critères relatifs à leurs effets sur l'homme et son environnement" (CNRC 1981).

Nous présentons ici une étude et une évaluation très techniques de la situation actuelle des méthodes de dosage des polychloro-dibenzo-ρ-dioxines (PCDD) dans un certain nombre de substrats. On a

---

[α] Etudes portant seulement sur les PCDD: Moore 1973; Blair 1973; IARC 1977; Cattabeni et coll. 1979; Esposito et coll. 1980; Enviro Control Inc. 1981; Hutzinger et coll. 1981a; ou portant sur les PCDD en présence d'autres substances, en particulier avec l'herbicide 2,4,5-T: Young et coll. 1976; CNRC 1978; Ramel 1978; Bovey et Young 1980; Nicholson et Moore 1979; Kimbrough 1980; et avec le P_5CP: EPA 1978; Rao 1978; Jones 1981.

Tableau 1-1. Liste des congénères de polychloro-dibenzo-p-dioxine[α], par homologues[β] et par isomères[γ]; (nombre d'isomères).



Méthode de numérotation

MONOCHLORO-(2)

1; 2;

DICHLORO-(10)

1,2; 1,3; 1,4;
1,6; 1,7; 1,8;
1,9; 2,3; 2,7;
2,8;

TRICHLORO-(14)

1,2,3; 1,2,4;
1,2,6; 1,2,7;
1,2,8; 1,2,9;
1,3,6; 1,3,7;
1,3,8; 1,3,9;
1,4,6; 1,4,7;
1,7,8; 2,3,7;

TETRACHLORO-(22)

1,2,3,4; 1,2,3,6;
1,2,3,7; 1,2,3,8;
1,2,3,9; 1,2,4,6;
1,2,4,7; 1,2,4,8
1,2,4,9; 1,2,6,8
1,2,6,7; 1,2,7,8;
1,2,6,9; 1,2,8,9;
1,2,7,9; 1,3,6,9;
1,3,6,8; 1,3,7,9;
1,3,7,8; 1,4,7,8;
1,4,6,9; 2,3,7,8;

PENTACHLORO-(14)

1,2,3,4,6; 1,2,3,4,7;
1,2,3,6,7; 1,2,3,6,8;
1,2,3,6,9; 1,2,3,7,8;
1,2,3,7,9; 1,2,3,8,9;
1,2,4,6,7; 1,2,4,6,8;
1,2,4,6,9; 1,2,4,7,8;
1,2,4,7,9; 1,2,4,8,9;

HEXACHLORO-(10)

1,2,3,4,6,7;
1,2,3,4,6,8;
1,2,3,4,6,9;
1,2,3,4,7,8;
1,2,3,6,7,8;
1,2,3,6,7,9;
1,2,3,6,8,9;
1,2,3,7,8,9;
1,2,4,6,7,9;
1,2,4,6,8,9;

HEPTACHLORO-(2)

1,2,3,4,6,7,8;
1,2,3,4,6,7,9;

OCTACHLORO-(1)

1,2,3,4,6,7,8,9;

[α] Le terme congénère désigne tout isomère de chaque homologue; par conséquent, il existe en tout 75 congénères de PCDD

[β] Dans le présent document, le mot homologue désigne un groupe d'isomères portant un nombre donné d'atomes de chlore; l'homologue tétrachloro a donc 22 isomères.

[γ] Chaque isomère est défini par la position particulière qu'occupent les atomes de chlore de l'homologue.

examiné la validité de la plupart des méthodes utilisées jusqu'en décembre 1980. On a coté quelque 56 publications, y compris celles utilisées par diverses entreprises canadiennes. On a aussi étudié les mesures de sécurité.

1.2 CRITIQUE

L'examen poussée des méthodes par le Groupe d'experts a révélé que de grands progrès avaient été réalisés au cours des années soixante-dix. En effet, les limites de détection sont passées de 1000 $\mu g.kg^{-1}$ en 1969 à 1 $\mu g.kg^{-1}$ en 1980. De même, les limites pour la 2,3,7,8-T_4CDD dans des échantillons environnementaux sont passées de 50 $\mu g.kg^{-1}$ en 1970 à 1 $ng.kg^{-1}$ en 1978. De plus, la capacité à reconnaître les isomères d'un homologue particulier et les séparer de toutes les autres formes a permis de distinguer la 2,3,7,8-T_4CDD de ses 21 isomères en 1978, alors qu'en 1974 on ne pouvait la différencier que de deux de ses isomères. On a aussi réussit à séparer les 10 isomères de la H_6CDD tout comme les deux isomères de la H_7CDD.

Ce pas de géant dans le domaine des méthodes de caractérisation de composés spécifiques dans une série d'homologues constitue un précédent dans l'histoire de la chimie. Il aurait été impossible sans les investissements continus de la part des organismes gouvernementaux, des universités et des industries unissant leurs efforts, dans les meilleurs ressources humaines et techniques.

Plus les méthodes se perfectionnaient, plus on exigeait des chimistes, et malgré les progrès de la chimie analytique, plusieurs lacunes restent encore à combler. Le comité a identifié deux d'entre elles: d'abord l'absence de descriptions des techniques d'échantillonnage et ensuite la validation des méthodes d'extraction des résidus. C'est pourquoi on peut moins se fier à une grande partie des données analytiques sur les concentratiors de résidus de PCDD dans diverses matrices.

Les techniques habituelles n'utilisent pas un échantillon homogène représentatif, mais plutôt un échantillon prelevé en vrac, sans valeur statistique bien définie. Les résultats ne sont donc caractéristiques que de l'échantillon analysé et non nécessairement de l'ensemble de la matrice considérée. Il y a cependant des exceptions, dont le prélèvement et l'échantillonnage en vrac d'oeufs de goélands par Norstrom et coll. (1981; Annexe IV) et la méthode employée par la Dow par l'analyse des poissons près de son usine au Michigan (Dow Chemical Co. 1978). L'extraction poussée des échantillons et l'étude comparative des différentes techniques, des agents d'extraction etc., ont été évaluées, en partie, dans le cadre du Dioxin Implementation Plan, mais les données n'ont pas été entièrement publiées. Même avec de bonnes techniques d'échantillonnage, il est difficile de déterminer avec précision l'efficacité de l'extraction. La validation des autres étapes des méthodes d'analyse est plus complexe, car on a employé des échantillons enrichis avec les mêmes PCDD qu'ils contenaient au départ ou des étalons internes.

Les taux de récupération obtenus dans divers laboratoires pour les T_4CDD d'origine contenues dans des matrices biologiques, en concentrations allant de 0.5 $ng.kg^{-1}$ à 10 $ng.kg^{-1}$, variaient beacoup (de 25±7% à 86±7%, valeurs non corrigées). Pour corriger les pertes inévitables, on s'est servi habituellement d'étalons interne comme la $^{37}Cl_4$ - T_4CDD et la $^{13}C_{12}$-T_4CDD. L'utilisation d'étalons internes est discutable dans certains cas, en particulier lorsque les concentrations du produit marqué sont de 50 à 2500 plus élevées que la quantité intitiale de T_4CDD. Il serait plus facile de caractériser les homologues H_6CDD, H_7CDD et O_8CDD aux concentrations généralement élevées dans les préparations, mais le dosage de ces congénères peut causer des problèmes aux concentrations normalement faibles dans certaines matrices environnementales, particulièrement lorsque l'isomère d'un homologue comme la 1,2, 3,4-T_4CDD sert d'étalon pour un autre homologue comme la O_8CDD. Le facteur de réponse variera selon les congénères et risque de donner un résultat jusqu'à dix fois plus faible que la concentration réelle. Il est clair que la limite de dosage habituellement fixée à deux ou trois fois la limite de détection ne peut s'appliquer dans ce cas. A cet égard, la validité de la méthode devra être confirmée. Les particules produites lors de la combustion présentent un problème particulier. L'enrichissement de produit non contaminé ne constitue pas un moyen valable de vérifier l'efficacité d'extraction et l'on n'a pas encore mis au point des méthodes pour évaluer les techniques d'extraction dans le cas de résidus liés.

La précision interlaboratoire était parfois bonne, parfois seulement passable (voir Tableau 2-11). Il ne faut pas s'attendre à obtenir des valeurs regroupées dans une gamme étroite lorsqu'on dose des ultratraces dans des matrices complexes. Le coefficient de variation augmente, prévoit-on, lorsque la concentration des résidus diminue. Cette prévision s'applique surtout aux études interlaboratoires. La Figure 1-1 révèle qu'à des concentrations de l'ordre du $ng.kg^{-1}$, le coefficient de variation prévu peut dépasser de beaucoup ±60% et est indépendant de la méthode d'analyse. Ceci n'a rien de surprenant si l'on considère les quantités infimes qui doivent être séparées quantitativement d'une matrice importante en suivant une série complexe de méthodes chimiques et physiques. Le sujet a d'ailleurs déjà été traité en profondeur par d'autres (par ex. Gunther 1970; Carl 1979). Ces observations laissent supposer qu'il sera très difficile d'obtenir une précision et une justesse élevées aux concentrations des PCDD dans les matrices environnementales. Comme le proposent Freshe et Timme (1980), il sera nécessaire de fixer pour les PCDD des limites réalistes de précision et de justesse.

On a établi que les méthodes "actuelles" de détection par SMFR pour différencier sans équivoque les différents homologues offrent une exactitude acceptable pour la plupart des matrices. Cependant, ce n'est pas le cas pour leurs isomères, et ce n'est que depuis peu qu'on a réussi à séparer la 2,3,7,8-T_4CDD de ses 21 isomères (Nestrick et coll. 1979;

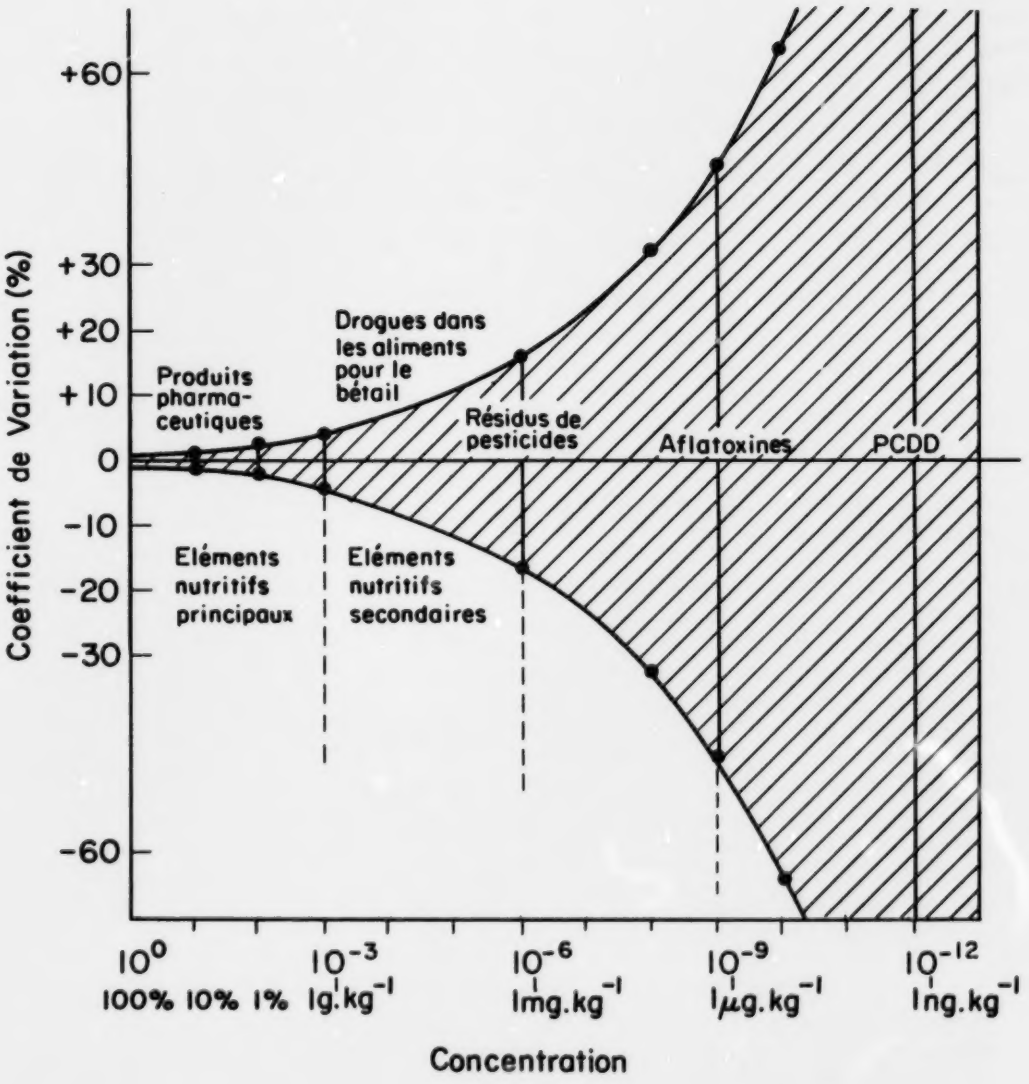


Figure 1-1. Coefficients de variation obtenus dans divers laboratoires en fonction de la concentration (Horowitz et coll. 1980).

Harless et coll. 1981; Lamparski et Nestrick 1980; Buser et Rappe 1980; Mitchum et coll. 1981) et les 10 isomères de la H_6CDD (Lamparski et Nestrick 1981). En général, de telles techniques n'ont pas été mises au point pour les autres homologues. Il faut absolument se rendre compte que la plupart des techniques de séparation des T_4CDD peuvent confondre deux isomères ou plus dans un extrait nettoyé[α] d'un échantillon. On peut donc mettre en doute la présence d'un isomère de T_4CDD comme la 2,3,7,8-T_4CDD. La validité de la technique de séparation doit par conséquent être entièrement confirmée avant qu'on puisse tirer des conclusions.

Pour confirmer l'identité d'un composé, on compte beaucoup sur la spectrométrie de masse et sur le pouvoir de séparation des colonnes capillaires CG. Si l'on suit les critères établis par Harless et coll. (1980, voir section 2.6), on peut se fier raisonnablement bien aux observations positives indiquant la présence de T_4CDD. Néanmoins, il est possible d'obtenir des "faux positifs" dans certains cas, avec des composés comme les chloro-méthoxybiphényles ou la tétrachlorophényl-benzoquinone. Il est clair qu'il faudra faire des recherches plus poussées pour déceler d'autres interférences positives possibles (voir Tableau 2-10), afin de valider l'utilisation de la SMFR comme méthode de détermination définitive. La SMHR ne sera toutefois pas supplantée car elle restera essentielle dans le cas d'analyse très précises (par exemple dans le cas de contrôles en vue d'établir si les directives sont observées).

La complexité et l'état incomplet des études visant à confirmer la validité des méthodes actuelles de dosage des PCDD ainsi que les difficultés qu'elles posent ont soulevé des doutes sur l'utilité du travail effectué jusqu'ici et spécialement sur les conclusions tirées à partir des données sur les résidus. Plusieurs auteurs (p. ex. Lamparski et Nestrick 1980; Langhorst et Shadoff 1980; Harless et coll. 1980) ont décrit leur études de validation dans ce domaine et ont fait état de leur participation à un programme de contrôle de la qualité. Leur résultats n'ont pas encore été complètement publiés et ne sont pas disponibles pour le moment. De plus, comme l'indique la technique employée ici, il existe toujours un nombre considérable de méthodes qui fournissent des données dont la valeur est très limitées lorsqu'on les utilise pour interpréter la situation.

L'un des principaux facteurs qui entrave la recherche est l'insuffisance ou l'absence d'étalons individuels pour tous les isomères de tous les homologues. Les quantités disponibles de T_4CDD ne suffisent pas aux besoins des chimistes et encore moins aux études métaboliques et toxicologiques destinées à déterminer leurs activités relatives. Actuellement, on ne possède que des étalons de quelques milligrammes pour des isomères particuliers comme la 2,3,7,8-T_4CDD ou

---

[α] Le terme "nettoyé" indique que l'échantillon a subi un nettoyage.

des mélanges pyrolytiques. La plus grande partie des données accumulées jusqu'à maintenant s'appliquent à la 2,3,7,8-T_4CDD. L'évaluation toxicologique des autres isomères (qui auparavant n'étaient disponibles que sous forme de mélanges) semble surtout se fonder sur des hypothèses liées à la configuration spatiale des atomes de chlore dans les différents isomères (voir CNRC 1981). Il est donc difficile d'évaluer les limites de détection requises. Les données figurant dans les annexes indiquent qu'il est effectivement possible d'obtenir une limite inférieure de 0.5 à 0.1 $ng.kg^{-1}$ pour la détection et une limite d'au moins 10 $ng.kg^{-1}$ pour le dosage. Les toxicologistes devront établir si ces valeurs sont adéquates ou s'il faudra encore accroître la sensibilité.

Aujourd'hui, la spécificité et la sensibilité des épreuves biologiques sont insuffisantes en ce qui concerne les homologues (encore moins pour les isomères), si on les compare aux méthodes classiques. Les méthodes d'épreuves biologiques en sont encore au stade de la mise au point, et il faudra démontrer leur validité avant d'établir si elles sont vraiment utiles comme moyen de détection. Ces épreuves pourraient probablement servir "d'intégrateurs" de la toxicité globale des PCDD; il y aurait lieu d'encourager les recherches dans ce domaine.

Parmi les autres facteurs qui nous empêchent d'accumuler plus de données scientifiques sur les PCDD, on compte l'absence de matériel disponible, de personnel spécialisé et d'installations spéciales dans les laboratoires pour se protéger contre la grande toxicité de nombreux congénères des PCDD. Les spectromètres de masse munis d'accessoires, y compris leurs dispositifs d'enregistrement et de traitement des données, sont coûteux. Lorsqu'il s'agit d'effectuer des analyses chimiques complexes visant à obtenir des données très fiables nécessaires lors d'une poursuite, de contrôles ou de recherches, le processus est très lent: par exemple, Langhorst et Shadoff (1980) ont mis trois jours à analyser un seul échantillon de lait humain. Dans certains cas, un niveau de confiance si élevé est nécessaire, car les données obtenues risquent de faire l'objet d'une très grande publicité dans les médias d'information. Les résultats faux positifs sont particulièrement délicats. Cependant, dans la plupart des cas, un tel niveau de confiance n'est pas nécessaire. Par exemple, pour évaluer l'envergure d'un problème de contamination, il est avantageux de chercher d'abord à obtenir un résultat positif pour ensuite confirmer la présence d'isomères particuliers dans certains échantillons.

Les considérations financières ont plus de poids que les restrictions susmentionnées; elles limitent les sommes affectées aux ressources humaines et matérielles, diminuant ainsi le matériel, le personnel et les installations nécessaires à l'exécution d'études vraiment utiles.

1.3 RECOMMANDATIONS

Le ton de la critique qui précède laisse penser qu'on pourrait faire beaucoup pour améliorer l'efficacité des méthodes de dosage des PCDD. Tout au long du texte, nous avons formulé de nombreux commentaires sur des matrices particulières. L'ensemble du comité s'inquiète de l'absence de contexte en ce qui a trait à la signification des résultats obtenus à l'heure actuelle. Comme première étape en vue d'améliorer la situation, nous formulons les recommandations suivantes:

- Les données publiées sur les PCDD devraient obligatoirement être accompagnées d'un document précisant les limites de leur interprétation ainsi que l'étendue et la rigueur du processus de confirmation.

- Il est nécessaire d'établir en Amérique du Nord une source centrale d'étalon de PCDD et de composés susceptibles de causer des interférences (p. ex. les pré-dioxines), et de prévoir l'échange de ces produits avec l'étranger à des fins scientifiques.

- Si les fonds étaient suffisants, les limites de détection de diverses PCDD pourraient être améliorées. Avant de se lancer dans cette voie, les toxicologues devraient d'abord définir les exigences des méthodes analytiques.

- Il y aurait lieu de poursuivre les recherches sur les épreuves biologiques afin d'expliquer la corrélation entre les résultats obtenus à l'aide des méthodes chimiques classiques et les effets biologiques réels.

- Etant donné la nature des résultats obtenus, il y aurait lieu d'effectuer des contrôles interlaboratoires.

- On devrait mettre en oeuvre des programmes de contrôle de la qualité, qui seraient régis par un comité scientifique indépendant.

- L'emploi de PCDD devrait être étudié à fond et rigoureusement dans tous les types de laboratoire et, des mesures de sécurité appropriées devraient être élaborées.

2.0 METHODES D'ANALYSE DES RESIDUS

2.1 INTRODUCTION

Le présent chapitre étudiera en détail la plupart des méthodes chimiques permettant d'analyser des résidus de polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) dans une grande variété de matrices (Tableau 1-1). Certains auteurs ont bien documenté leurs recherches sur divers aspects de la chimie des PCDD (voir Baughman et Meselson 1973; Biros 1970; Moore 1973; Firestone 1977b; Nicholson et Moore 1979; Self 1979; Shadoff et Hummel 1978). Au lieu de répéter ce que contiennent ces publications, la présente critique abordera uniquement les progrès réalisés au cours de la dernière décennie (1979-1980) qui a vu naître une nouvelle ère de méthodes analytiques. La mise au point de procédés et d'appareils uniques a permis de séparer, de détecter, de confirmer et (avec certaines réserves) de doser certains PCDD dans des échantillons biologiques ou dans des résidus de combustion, jusqu'à des concentrations de 0.1-0.5 $ng.kg^{-1}$. Ces progrès résultent directement de l'utilisation simultanée de divers types de techniques, dont chromatographie, isotopes radioactifs, spectrométrie de masse et systèmes d'enregistrement et de traitement des données.

Les chercheurs qui analysent les PCDD ont tendance, en raison de leurs intérêts individuels pour l'environnement et la réglementation, à se spécialiser dans des domaines particuliers comme les pesticides, les aliments, l'exposition humaine, l'air, l'eau, les effluents industriels et la faune. On a récemment (1979-1980) été témoin d'une avalanche d'études et de rapports portant sur ces différents secteurs. Pour évaluer cet ensemble complexe de matrices, les différentes méthodes, les instruments électroniques et les appareils de mesures perfectionnés, ainsi que les divers composés chimiquement voisins mais différant par leurs caractéristiques, il faut documenter les données de façon systématique. Dans la présente étude, nous avons classé les enregistrements pertinents en fonction de la matrice (p. ex. matrice biologique, sources de combustion, préparations) et en fonction des étapes de la méthode (p. ex. extraction, nettoyage, etc.). L'utilisation de tableaux et de figures permet de souligner les points forts et les faiblesses de chaque méthode.

Une méthode analytique doit donner évidemment des résultats fiables. Mais pour en assurer la validité, il faut respecter certains critères. Il est particulièrement important d'employer des méthodes éprouvées lorsqu'il s'agit de doser des résidus de composés toxiques comme les PCDD car leur présence dans les aliments, etc. quelle que soit la concentration, a des répercussions toxicologiques, économiques et politiques extrêmement graves. Dans la présente étude, nous revoyons et nous évaluons les méthodes; pour ce faire, nous avons utilisé librement les directives de planification et d'évaluation des méthodes décrites par l'ACS (1980), Crummett (1979) et Gunther (1970).

On a recherché, dans chaque méthode, la présence et la portée: de l'échantillonnage, des opérations lors de l'analyse, des études sur la récupération, des seuils de caractérisation et de dosage, de l'importance de la validation, de la confirmation, des analyses interlaboratoires, et de leurs objectifs, soit l'élaboration d'une méthode spécifique aux isomères ou d'une méthode de contrôle applicables aux homologues seulement. Pour faciliter l'évaluation, nous avons créé un système de cotes reflétant le degré de confiance qu'on peut attribuer aux résultats obtenus à l'aide d'une méthode donnée.

Le Tableau 2-1 donne les différentes cotes et leur signification. On attribue une cote de 1 à une méthode entièrement évaluée par des recherches effectuées en collaboration dans des laboratoires employant de bonnes techniques, et vérifiée dans le cadre d'un programme approprié de contrôle de la qualité, comme les méthodes de l'Association of Official Analytical Chemists.

La cote 2 indique que la méthode permet de différencier tous les isomères, que sa validité a été confirmée par des études approfondies sur la récupération et que les interférences sont réduites au minimum grâce à des nettoyages multiples et exhaustifs, mais dont l'évaluation n'a pas été effectuée en collaboration avec un autre laboratoire et pour laquelle on prend la confirmation pour acquis.

La cote 3 indique que la méthode ne permet pas de différencier totalement les isomères, que les études sur la récupération sont en partie complètes, que les interférences sont en partie réduites au minimum par nettoyage chimique, mais dont l'évaluation n'a pas été effectuée en collaboration avec un autre laboratoire et pour laquelle on prend la confirmation pour acquis.

La cote 4 indique que la méthode ne permet pas de différencier les isomères, que les interférences ne sont pas éliminées, car le nettoyage n'est pas complet, que sa validité a été partiellement confirmée en ce qui a trait à la récupération, qu'elle permet de déceler des PCDD jusqu'à une concentration donnée, mais dont l'évaluation et la confirmation n'ont pas été effectuées en collaboration avec un autre laboratoire.

La cote 5 indique que la méthode n'est pas suffisamment documentée, mais qu'elle contient les éléments essentiels de la cote 4.

Finalement, la cote 6 indique que la méthode ne convient pas du tout pour obtenir des données nécessaires. Ce sont, par exemple, les méthodes qu'on utilisait il y a dix ans ou plus.

Tableau 2-1. Critères permettant de coter les publications portant sur les méthodes de dosage des PCDD.

Cote	Caractéristiques essentielles
1 (meilleure cote)	Qualité assurée comme décrit par l'ACS (1980). Méthode élaborée et évaluée de façon optimale, comprenant les résultats d'études effectuées en collaboration avec d'autres laboratoires.
2	Méthode permettant de différencier les différents isomères, comprenant des études approfondies sur la récupération; absence d'interférences, séparation par manipulation chimique; mais sans étude effectuée en collaboration avec d'autres laboratoires et pour laquelle la confirmation est prise pour acquis.
3	Ne permet pas de séparer totalement les différents isomères, comprend certaines études de récupération; interférences partiellement éliminées; séparation partiellement réussie par manipulation chimique, mais sans étude effectuée en collaboration avec d'autres laboratoires et pour laquelle la confirmation est prise pour acquis.
4	Sert surtout au contrôle pour la plupart des homologues; interférences partiellement éliminées, et séparation partiellement réussie par manipulation chimique limitée, mais sans étude effectuée en collaboration avec d'autres laboratoires et pour laquelle la confirmation est prise pour acquis.
5	Mêmes caractéristiques que pour la cote 4 sauf que les données sur la récupération le nettoyage etc. ne sont pas suffisamment documentées.
6	Méthode inappropriée compte tenu de l'état actuel des recherches.

Comme il est très subjectif, ce système pourrait facilement refléter l'opinion individuelle. On peut parer à cet inconvénient en obtenant le consensus d'un groupe. Ainsi, on a pu obtenir des résultats satisfaisants sur la validité. En outre, il faut toujours être conscient du fait qu'une méthode à laquelle on a attribué une mauvaise cote n'est pas nécessairement mauvaise en soi. Par exemple, les résultats négatifs obtenus à l'aide de méthodes de contrôle dont on connaît les seuils de détection (SDD) sont excellents et l'on peut souvent s'y fier. En fin de contrôle, c'est l'usage final qui permet de déterminer si une méthode cotée 1-4 est appropriée. Par exemple, les méthodes cotées 3 conviennent parfaitement au contrôle, mais elles sont généralement inacceptables à des fins de réglementation. De nombreuses méthodes se sont avérées excellentes une fois confirmées. Cependant, la validité de la plupart des méthodes examinées dans le cadre du présent document n'a pas été suffisamment établie.

2.2 MATRICES BIOLOGIQUES

L'Annexe I constitue un tableau exhaustif de données sur la méthodologie publiée depuis 1970. On a résumé les données provenant d'une vingtaine de sources bien qu'il ait pu en avoir plus. Les commentaires et les conclusions qui suivent sont fondés sur ces données. Seules les méthodes les plus récentes ont été examinées en détail, car elles contiennent la plupart des éléments essentiels à l'élaboration d'une méthode fiable.

En 1971, Baughman et Meselson furent les premiers à entrer dans l'ère nouvelle de l'analyse des PCDD lorsqu'ils signalèrent l'utilisation d'une sonde directe AEI SM-9 avec un MAT Varian pour obtenir et traiter les données obtenues à partir d'un échantillon de lait humain semi-nettoyé. De cette façon, on pouvait détecter la présence de 10 pg de T_4CDD lorsque ce produit était seul, mais en présence d'interférences co-extraites (soupçonnées d'être des PCB), le seuil de détection passait à 100 pg. Les taux de récupération étaient faibles (25%) et la nécessité d'un nettoyage plus complet était évidente.

Les rapports ultérieurs décrivaient diverses techniques d'extraction et de nettoyage applicables à différentes matrices, permettant toutes d'obtenir un extrait qui pouvait être analysé par spectrométrie de masse à faible ou haute résolution. Au Tableau 2-2, se trouve la liste de toutes les matrices biologiques pour lesquelles on a dosé les PCDD, ainsi que les références correspondantes. Notons que lors de l'élaboration de la méthode on s'était surtout concentré sur les matrices d'origine animale et, dans une moindre mesure, sur les tissus végétaux ou les matrices associées comme le sol.

Tableau 2-2. Liste des matrices selon leur origine

Matrice	Référence	Tableau n° dans l'Annexe I
Animaux		
sang	Albro et Corbett (1977); Hummel (1977); Firestone et coll. (1979)	23, 21, 12
sérum	Albro et Corbett (1977)	23
oeufs	Mitchum et coll. (1980); Norstrom et coll. (1981; Annexe IV)	9,1
fèces	Firestone et coll. (1979)	12
urine	Albro et Corbett (1977)	23
poisson	Hummel (1977); Phillipson et Puma (1980); Tosine (1981; Annexe V); Mitchum et coll. (1980); Ryan et Pilon (1980); Harless et coll. (1980)	21, 10, 7, 9, 5, 3
gélatine	Firestone (1977a)	19
foie	Baughman et Meselson (1973); Albro et Corbett (1977); Hass et coll. (1978); O'Keefe et coll. (1978); Mitchum et coll. (1980); Ryan et Pilon (1980) Fanelli et coll. (1980)	24, 23, 18 16, 9, 5, 3,
lait de bovin	Albro et Corbett (1977); Mahle et coll. (1977); O'Keefe et coll. (1978); Lamparski et coll. (1978); Firestone et coll. (1979)	23, 22, 16, 15, 12
lait humain	Baughman et Meselson (1971); Langhorst et Shadoff (1980); Harless et coll (1980)	25, 7, 3
crème	Hummel (1977)	21
tissu maigre	Hummel (1977); Mitchum et coll. (1980); Harless et coll. (1980)	21, 9, 3
tissu adipeux	Albro et Corbett (1977); Fanelli et coll. (1980); Harless et coll. (1980)	23, 4, 3
graisse	Hummel (1977); Haas et coll. (1978); O'Keefe et coll. (1978); Firestone et coll. (1979)	21, 18, 16, 12
Végétaux		
coton	DiDomenico et coll. (1979)	13
grain	Hummel (1979)	21
herbe	Hummel (1977)	21
feuilles et tissus	Hummel (1977); Buser (1978); DiDomenico et coll. (1979)	21, 17, 13
légumes	Cavallaro et coll. (1980b)	11
sciure de bois	Levin et Nilsson (1977); Haas et coll. (1978)	20, 18
copeaux de bois	Haas et coll. (1978); Ryan et Pilon (1980)	18, 5
Autres		
Sédiments	Harless et coll (1980)	3
sol	Hummel (1977); Buser (1978); Carello et coll. (1979); DiDomenico et coll. (1979); Chess et Gross (1980); Harless et coll. (1980)	21, 17, 14, 13, 8, 3
eau	Rees et coll. (1981; Annexe V); Harless et coll. (1980)	2, 3
déchets	Tiernan et coll. (1980); Van Ness et coll. (1980)	6

2.2.1 EXTRACTION

L'extraction peut se faire en milieu fortement acide, en milieu neutre ou en milieu très basique. Le Tableau 2-3 résume les caractéristiques de ces systèmes et donne les références correspondantes. Il y a lieu de noter plus particulièrement que dans certaines conditions, spécialement en milieu acide ou basique, certains systèmes peuvent modifier la structure chimique. O'Keefe et coll. (1978) ont signalé qu'ils avaient mis au point un système neutre pour éliminer cette possibilité. Lamparski et coll. (1978), pour leur part, ont présenté des données illustrant la décomposition de la O_8CDD et de la H_6CDD sous l'action d'un chauffage prolongé au reflux, en présence de KOH. De plus, Hans et Friesen (1979), ont isolé, à partir des excréments de poulets recevant des PCB avec la nourriture, un métabolite para-dihydroxylé qui, en présence de NaOH, s'oxydait en une quinone de même masse moléculaire que la T_4CDD ($C_{12}H_4Cl_4O_2$, m/e 320).

Il faut aussi reconnaître le risque de pertes occasionnées par l'instabilité ou la photodécomposition des PCDD en présence d'alcool, comme le mentionne Crosby et coll. (1971). Le chauffage prolongé au reflux dans du KOH et du NAOH alcooliques peut dégrader les homologues supérieurs, surtout à de faibles concentrations ($ng.kg^{-1}$) Firestone (1977a) a procédé par photo-déchloration à 253.7 nm pendant 10-30 min pour confirmer la présence de O_8CDD; d'autres PCDD étaient aussi modifiées, mais dans une moindre mesure. D'après ces données, il est nécessaire de bien s'assurer de la validité de chaque système avant de l'utiliser pour contrôler les résidus.

Dans le présent document, on a tenté de mettre en corrélation les données publiées sur les taux de récupération et les divers systèmes d'extraction. Toutefois, il a été difficile de résumer ces données sous forme de tableau à cause des différentes techniques de nettoyage, des divers isotopes utilisés comme étalons internes, etc. Le Groupe d'experts sait que six différents systèmes d'extraction ont été étudiés dans le cadre du Dioxin Implementation Plan (US), mais les résultats ne sont pas disponibles.

2.2.2 NETTOYAGE

Pour séparer les PCDD individuels de leurs co-extraits, divers analystes ont imaginé une combinaison de systèmes de nettoyage différents. Le Tableau 2-4 énumère un certain nombre de séquences employées à cette fin au cours des dix dernières années. La plupart comportent d'abord un partage avec de l'hexane ou avec un mélange hexane: acétone, ou encore avec du benzène, après extraction d'un échantillon de 0.5 à 200 g. L'usage de chloroforme, d'un mélange chloroforme:méthanol ou d'éther de pétrole était moins répandu. On n'a pas établi la supériorité d'un système particulier. On croit, en général, que les PCDD lipophiles seront toutes extraites également dans un solvant lipidique mais ceci n'est pas nécessairement vrai: par exemple, les isomères de l'homologue T_4- pourraient

Tableau 2-3. Systèmes d'extraction acide, basique et neutre, avec durée et techniques.

Système	Durée et technique d'extraction	Références	Annexe I
Acide	brassage 20 h	Langhorst et Shadoff (1981)	7
Basique	chauffage au reflux, 1-6 h	Baughman et Meselson (1971, 1973); Mahle et coll. (1977); Harlesse et coll. (1980); Fanelli et coll. (1980)	25,24,22, 3,4
	agitation, 2 h	Firestone (1977a); Firestone et coll. (1979)	19,12
	bain de vapeur, 30 min	Hummel (1977)	21
	-	Lamparski et coll. (1978)	15
Neutre	Soxhlet, 4-24 h	Has et coll. (1978); Levin et Nilsson (1977); Carello et coll. (1979); Chess et Gross (1980)	18,20, 14,8
	brassage, 15 min - 4 h	Hummel (1977); Buser (1978); DiDomenico et coll. (1979)	21,17,13
	agitation, 2 h	Harless et coll. (1980); Chess et Gross (1980)	3,8
	mélange, 1-5 min	Hass et coll. (1978); Ryan et Pilon (1980)	18,5
	-	Tiernan et coll. (1980)	6

Tableau 2-4. Certaines séquences de nettoyage.

Partage L/L	Lavage		Chromatographie sur colonne								Référence	Annexe I
	Acide	Basique	Acide	Base	Alumine	Florisil	Gel silice	Charbon (mousse)	CLHP PI	CLPE		
4 x hex.	+				++						Harless et coll. (1980)	3
"	+				+	+					"	3
"												
"								+	+	+	Mitchum et coll. (1980)	9
"	+				+		+				Lamparski et coll. (1978)	15
"			+		++	+					O'Keefe et coll. (1973)	16
"	+	+			+	+					Firestone et coll. (1979)	12
"	+				+		+				Mahle et coll. (1977)	22
"	+	+			+						Baughman et Meselen (1973)	24
"	+				+	+					Phillipson et Puma (1980)	10
2 x hex.			+	+							Fanelli et coll.(1980)	4
"	+		+	+	+		$AgNO_3$		+	+	Langhorst et Shadoff (1980)	7
"			+		++		$AgNO_3$		+		Tosine (1981, Annexe V)	2
1 x hex./colonne			+		++	+					Norstrom et coll. (1981, Annexe IV)	1
"	+				+		+				Hummel (1977)	21
1 x hex./acét.	+	+			+						Chess et Gross (1980)	8
2 x hex./acét./H_2O		+	+		+		+				Buser (1978)	17
4 x hex./benz.	+										Baughman et Meselson (1971)	25
2 x $CHCl_3$		+					+				Hummel (1977)	21
3 x $CHCl_3$/MeOH	+										Ryan et Pilon (1980)	5
2 x $CHCl_3$/MeOH	+				+						Haas et coll. (1978)	18
acét.					+						"	18
éther de pétrole	+	+			+						Tiernan et coll (1980)	6
"	+		+								DiDomenico et coll. (1979)	13
"			+								"	13
"							CCM				Levin et Nilsson (1977)	20
-	+				+						Albro et Corbett (1977)	23

++ deux colonnes ont été utilisées.

présenter un coefficient de partage différent de celui de la molécule saturée en chlore (O_8). Quel que soit le système choisi, on recommande d'effectuer plus de deux partages des phases non miscibles; il est souhaitable d'en effectuer trois ou quatre lorsqu'on essaie de séparer quelques pg d'un composé dans un mélange contenant plus de 50 mg de co-extraits dans une solution complexe.

Le lavage de la phase organique avec l'acide sulfurique ou la base lors du partage L/L sulfone et (ou) saponifie une bonne portion des lipides, hydrolyse les conjugués et décompose certaines molécules complexes, y compris certains résidus de pesticides. On a remarqué que le traitement acide était utilisé dans vingt-deux des vingt-cinq séquences énumérées, alors que dans neuf d'entre elles, on n'incorporait que la base ou on la combinait à l'acide. Il n'est pas évident que l'effet défavorable de la base sur la stabilité des homologues O_8-, H_7-, et H_6- ait été suffisamment étudié (voir aussi section 2.2.1).

Le choix entre le lavage acide/basique et le lavage sur colonne de gel de silice imprégné d'acide/base est surtout une question de préférence personnelle. Certains échantillons ont tendance à s'émulsionner pendant le lavage. Une série de colonnes nécessite moins de manipulation qu'une série d'ampoules à décanter et favorise en plus la rapidité de traitement des échantillons. Toutefois, on sait que dans le cas de certains types d'échantillons et de colonnes contenant de l'acide concentré (44%) les co-extraits précipités ou calcinés bouchent parfois les colonnes. Des gradients croissant de concentration d'acide permettent d'éliminer ce problème (Langhorst et Shadoff 1980).

Après le traitement à l'acide ou à la base, la plupart des séquences (17 en tout) comportaient ensuite un traitement sur colonne d'alumine, et dans trois cas cette étape était répétée deux fois (Harless et coll. 1980; Norstrom et coll. 1981, Annexe IV; O'Keefe et coll. 1978). Le gel de silice était employé dans six séquences; dans deux cas, il précédait l'alumine, et il constitue la seule forme de nettoyage (en CCM) utilisée par Levin et Nilsson (1977). Seules six des vingt-cinq séquences employaient le Florisil.

Les diverses alumines utilisées sont différentes (elles vont d'un pH neutre à alcalin), mais la plupart sont activées à 130°C. Par ailleurs, la gamme de températures d'activation pour les Florisils variait de 130°C à 225°C, et dans certains cas, il y avait désactivation en présence 1-2% d'eau. On a utilisé les colonnes de gel de silice telles quelles, sauf lorsqu'un acide, un base ou le nitrate d'argent servait de support.

Dans trois des méthodes, on signalait l'utilisation de CLHP-PI lors du nettoyage final et une méthode fait suivre CLHP-PI de CLHP en phase normale (Nestrick et coll. 1979). Cetter dernière combinaison constituait une étape essentielle d'une des méthodes permettant de séparer sans équivoque les isomères T_4- les uns des autres, ainsi que des autres homologues. D'autres ont, par la suite, adopté cette façon de procéder (Langhorst et Shadoff 1980).

Pour illustrer l'usage de la chromatographie sur colonne contenant une séquence de divers adsorbants, on donne, au Tableau 2-5, une représentation schématique de méthodes récentes. Notons que l'extrait a déjà été traité à l'acide ou à la base de manière à abaisser par oxydation la teneur en lipides; la séparation chromatographique ultérieure permet d'éliminer le reste des lipides, les pesticides organo-chlorés, les PCB, les phtalates, les éthers phénylbenzyliques chlorés, etc. Pour ce faire, on a combiné le gel de silice, l'acide silicique, l'alumine et le Florisil avec des éluants de polarité différente utilisés seuls ou en mélange. L'éluat final après passage dans ces combinaisons d'adsorbants contient les PCDD, les PCDF et diverses quantités de co-extraits inconnus. Récemment, Phillipson et Puma (1980) ont signalé que les chlorométhoxydiphényles des extraits de poisson pouvaient accompagner les T_4CDD au cours de l'élution sur alumine-Florisil, et interférer lors du dosage.

Il est essentiel de séparer les PCDD en fractions contenant des combinaisons de divers isomères avant l'analyse (par CLG sur colonne à garnissage ou sur colonne capillaire) pour qu'il y ait séparation sans équivoque de la 2,3,7,8-T_4CDD et de ses isomères. Cette séparation a été réalisée par CLHP en phase inversée et/ou par CLHP normale (Langhorst et Shadoff 1980). D'autres, comme Harless et coll. (1980), Ryan et Pilon (1980) et Norstrom et coll. (1981, Annexe IV) ont fait état de séquences permettant de séparer certains des isomères T_4CDD les uns des autres, ainsi que des autres homologues. Toutefois, ces chercheurs, tout comme ceux dont le nom figure comme référence au Tableau 2-4, n'ont pas réussi à séparer sans équivoque tous les isomères T_4CDD.

La séparation finale et le dosage des PCDD sont effectués par CGL avec détection par capture d'électrons ou par spectrométrie de masse. Lamparski et coll. (1978) et Firestone (1977a), entre autres, se sont servis de la capture d'électrons pour doser des résidus de 25 $ng.kg^{-1}$ de H_6CDD et de 50 $ng.kg^{-1}$ de O_8CDD. Cette technique ne convient pas au dosage de faibles concentrations de T_4CDD (de l'ordre de 0.5 à 10 $ng.kg^{-1}$) dans des matrices biologiques. Dans ce cas, il faut utiliser la spectrométrie de masse pour obtenir la spécificité et la sensibilité requises. La phase finale de l'analyse, commune à toutes les matrices, y compris les pesticides et les produits de combustion, est traitée aux sections sur la chromatographie en phase gazeuse (section 2.5) et sur la spectrométrie de masse (section 2.6).

2.3 SOURCES DE COMBUSTION

Les procédés de combustion sont à l'origine d'une myriade de polluants atmosphériques, parmi lesquels on compte le SO_2, le CO, les NO_x, les particules en suspension, les métaux lourds et les hydrocarbures polyaromatiques. L'incinération des déchets municipaux produit aussi des quantités décelables de PCDD et d'hydrocarbures chlorés apparentés (Eiceman et coll. 1979). Ces composés sont surtout présents

Tableau 2-5. Représentation schématique de quelques séquences de nettoyage pour illustrer le degré de séparation des homologues et/ou des isomères.

LANGHORST ET SHADOFF (1980)

lait maternel

Silice/$AgNO_3$ 10%
hexane

↓

Alumine (alcalin)

- 50% v/v CCl_4/hex., jeter DDE O/C, PCB
- 50% v/v CH_2Cl_2/hex.

22 T_4CDD, 10 H_6CDD
2 H_7CDD, 1 O_8CDD

↓

CLPE-PI-MeOH

4 fractions

- 2,3,7,8-T_4CDD + 9 autres
- reste des T_4CDD
- H_6CDD
- H_7CDD, O_8CDD

CLPE/silice/hex.

2 fractions
- 2,3,7,8-T_4CDD seule
- 9 autres T_4CDD

↓

6 fractions analysées par SMFR-CG SIM
****

NORSTROM et coll. (1981, Annexe IV)

oeufs

Florisil
- 5% H_2O/ acétonitrile

↓

Partage L/L

-hex.

↓

Florisil/1.2% H_2O

5 fractions

- hex. (O/C, 90% PCB), jeter
- 5% éthyl./hex., jeter
- " "
- " , 60-80% T_4CDD
- 25% " , 10-20% T_4CDD

44% H_2SO_4/ gel de silice

Alumine (neutre)
- 1% CH_2Cl/hex., jeter
- 20% " , T_4CDD

Alumine (neutre)
- 1% CH_2Cl/hex., jeter
- 20% " , T_4CDD

↓

CG-cap., SMFR SIM
****

HARLESS et coll. (1980)

A. lait, foie, eau, sédiments

Alumine (neutre)

- CCl_4, jeter (PCB, lipides)
- CH_2Cl_2, PCDD (quelques PCB, lipides)

B. poisson (teneur élevée en O/C)

Florisil

- 10% CH_2Cl_2/hex jeter (DDE, PCD)
- 25 % CH_2Cl_2/hex. PCDD (quelques PCB, lipides)

Alumine (neutre)

-CCl_4 (PCB, lipides)
-CH_2Cl_2 PCDD

↓

CG-cap.-SMHR MIS

****

RYAN et PILON (1980)

foie, poisson, litière (volaille)

Florisil
- CH_2Cl_2, PCDD et PCDF

↓

CLPE-PI-CH_3OH/H_2O

5 fractions

- T_4CDD,- O_8CDD
- H_6CDD,- O_8CDF
- H_7CDD

↓

sonde - SMHR SIM
****

dans des particules dont la plupart peuvent être éliminées par dépoussiérage. On a reconnu que d'autres procédés de combustion à température élevée, par exemple les centrales thermiques alimentées au charbon, les incinérateurs chimiques, les brûleurs à bois, les poêles, les foyers domestiques, et même les moteurs à essence et les moteurs diesels, contribuaient aussi à la pollution par de faibles quantités de PCDD et d'autres hydrocarbures chlorés. Pour une analyse détaillée des données à l'appui de cette hypothèse, se reporter à CNRC (1981, section 2.1.3). L'analyse doit faire face à un effrayant mélange, en proportions variables et mal définies de produits organiques comprenant d'autres hydrocarbures chlorés. Il faut donc continuellement tenir compte de la présence d'interférences au cours de la vérification et de l'évaluation des techniques analytiques. Les méthodes utilisées à cette fin vont de mesures complexes de nettoyage et de séparation conçues pour identifier des isomères T_4CDD à des méthodes ne comportant qu'un nettoyage et une séparation très limités. Il n'existe aucune étude systématique sur la caractérisation des hydrocarbures oxygénés qui pourraient interférer directement lors de l'identification des PCDD (par exemple, les chlorodiphényles méthoxylés) ou qui pourraient provoquer un réarrangement des PCDD au cours de l'analyse (par exemple, les éthers chloro-hydroxydiphényliques). De telles interférences ont causé des problèmes d'importance lors du dosage des PCDD dans les mélanges de pesticides (section 2.6; Tableau 2-10) et il faudra éventuellement en tenir compte lors du dosage des PCDD dans les particules en suspension.

La plus grande partie des travaux effectuées jusqu'à maintenant comprenaient l'analyse des sous-produits des incinérateurs municipaux. La discussion ci-après sur les techniques d'échantillonnage et de traitement reflétera donc la situation actuelle dans ce domaine. Dans le cas d'échantilllons provenant d'autres sources de combustion, les méthodes et les considérations seront similaires, mais certaines modifications devront être apportées selon la nature de la matrice et des produits chimiques qu'elle contient.

2.3.1 TYPES D'ECHANTILLONS

Pour clarifier le rôle des procédés de combustion comme sources de PCDD, il est nécessaire de contrôler à la fois les émissions par les sources ponctuelles et les concentrations atmosphériques. Les divers types d'échantillons qui pourraient se présenter sont énumérés à la Figure 2-1. Les émissions des incinérateurs sont constituées, entre autres, de scories, d'eau d'extinction, de cendres volantes, et de particules en suspension dans les fumées et les émissions gazeuses (Fig. 2-2) (Lustenhouwer et coll. 1980). Selon les publications disponibles, les PCDD se trouveraient surtout dans des échantillons contenant des particules en suspension, par exemple dans les cendres volantes et dans les fumées plutôt que dans les émissions gazeuses (Lustenhouwer et coll. 1980; Liberti et Brocco 1981). Les scories et l'eau d'extinction peuvent aussi en contenir (p. ex. Dow Chemical Co. 1978). A l'exception des études sur

TYPE D'ECHANTILLONS

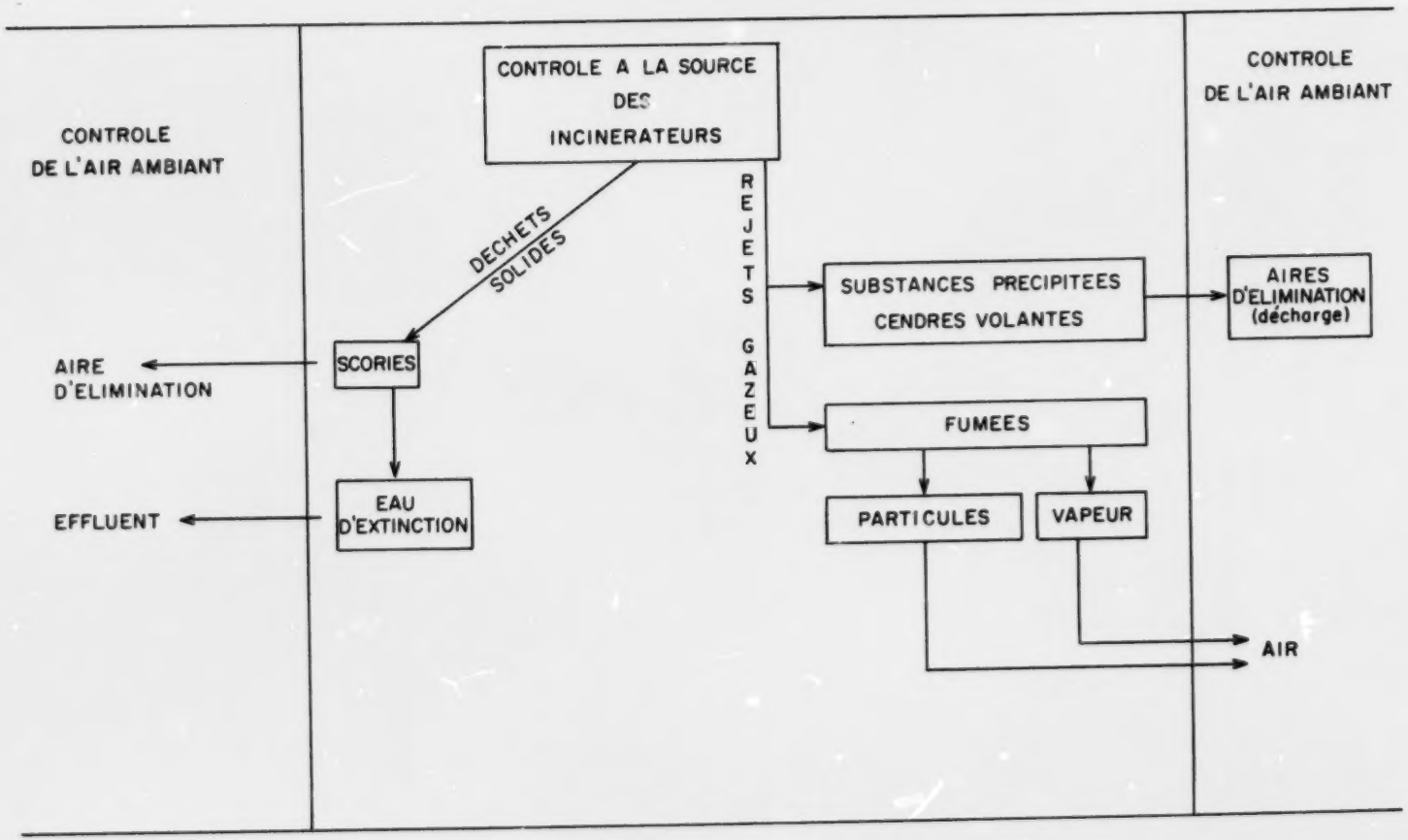


Figure 2-1. Types d'échantillons dont il y a lieu de contrôler la présence dans les procédés d'incinération.

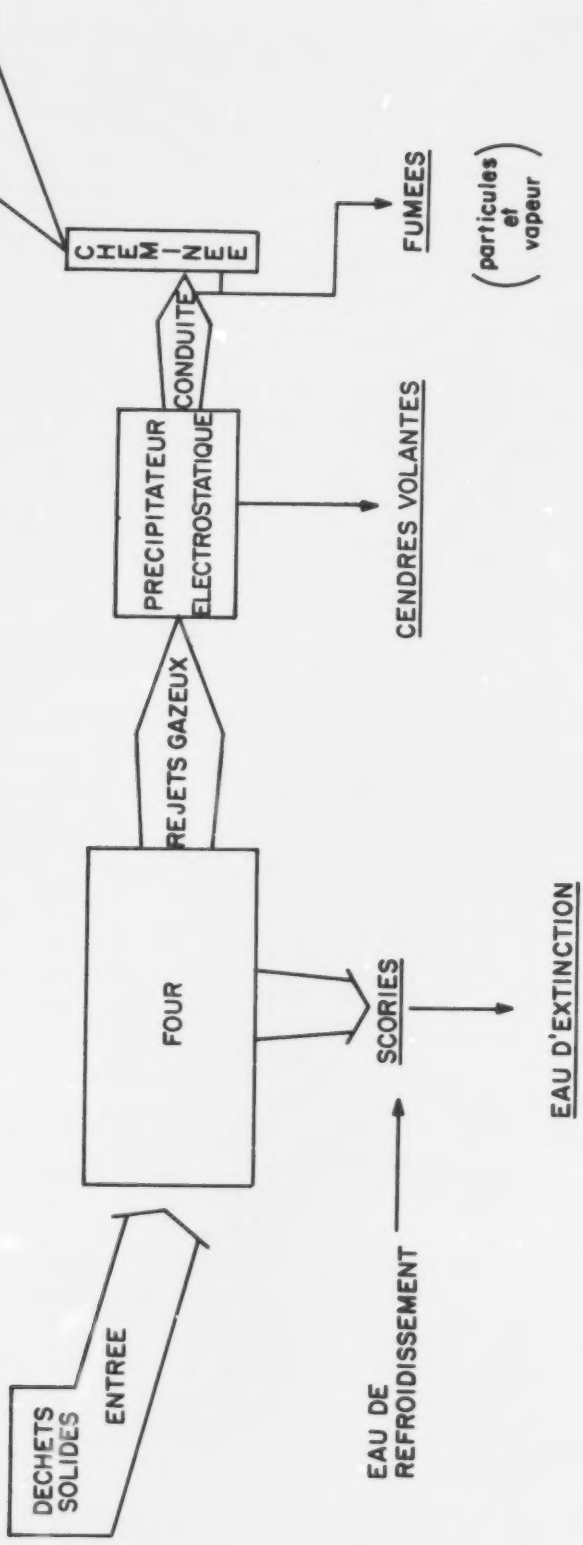


Figure 2-2. Schéma général d'un incinérateur.

les échantillons de particules en suspension effectuées dans le cadre d'un programme de contrôle de l'air ambiant (p. ex. Townsend 1980), les rapports disponibles portant sur la concentration des PCDD dans les déchets contaminés ne sont guère nombreux. Les exigences réelles relatives à l'échantillonnage, au nettoyage et à la séparation de tels échantillons dépendent de la nature des méthodes d'élimination employées pour ces déchets. C'est pourquoi on ne peut faire de généralisation pour le moment.

2.3.1.1 Scories

Ce type de matrice est une concrétion vitreuse se présentant en gros morceaux; il est donc difficile d'en tirer des échantillons représentatifs. Jusqu'à maintenant, il n'existe aucune méthode pour préparer des échantillons homogènes, ce qui sème beaucoup de doutes quant à la validité de l'interprétation des résultats analytiques.

2.3.1.2 Eau d'extinction

Les scories chaudes sont refroidies par évaporation lorsqu'on les arrose directement avec de l'eau. Le volume réel de déchets liquides est en général assez faible, car la plus grande partie de l'eau se dissipe sous forme de vapeur. Le liquide contient des particules de tailles différentes; il est donc important d'inclure ces particules dans l'échantillonnage étant donné la nature hydrophobe des PCDD. On peut analyser le liquide ou les particules séparément, ou étudier l'ensemble du liquide tel quel. Quoi qu'il en soit, une description détaillée de la manière dont est traitée la fraction de particules doit accompagner les résultats.

2.3.1.3 Cendres volantes

Les précipitateurs électrostatiques sont les dispositifs les plus courants utilisés pour éliminer les particules des gaz provenant de la chambre à combustion. On peut prélever des échantillons en vrac pendant ou après le transfert précédant l'entreposage. La consistance des cendres volantes dépend des conditions de fonctionement à l'incinérateur, de la durée d'entreposage et de la combustion. Elles forment parfois une masse si compacte qu'il faut broyer et mélanger plusieurs échantillons pour obtenir un prélèvement représentatif.

2.3.1.4 Gaz de cheminée

On peut prélever des échantillons de gaz en plusieurs points dans la cheminée ou, plus facilement, dans le conduit (Fig. 2-2). A cette fin, un certain nombre de sondes et de trains d'échantillonnage

sont disponibles dans le commerce (EPA 1971; Cavallaro et coll. 1980a). La plupart sont munis d'un ou de plusieurs filtres pour retenir les particules et de dispositifs permettant de piéger des substances organiques gazeuses dans le système d'échappement (p. ex. Figure 2-3). Ces dispositifs comprennent les refroidisseurs, les pièges contenant divers sovants et les tubes d'adsorption contenant du charbon, des résines XAD ou des substances apparentées.

Si l'on se propose de prélever des échantillons représentatifs, l'échantillonnage doit se faire dans des conditions isocinétiques: c'est-à-dire que la vitesse de prélèvement doit être égale à la vitesse du gaz dans le système d'échappement (voir Dow Chemical Co. 1978). Si la vitesse du gaz dans l'échantillonneur est différente, les résultats seront faussés. Même dans des conditions isocinétiques, les échantillons ne seront peut-être pas vraiment représentatifs si on ne les prélève qu'en un seul point. En effet, les gaz de rejet ne sont pas toujours mélangés uniformément. Pour pouvoir évaluer les résultats, il faut connaître l'efficacité des filtres, des pièges et des adsorbants. Il faut aussi décrire de quelle façon on a prélevé des échantillons représentatifs. La nature et l'emplacement du filtre jouent un rôle déterminant à cet égard; si la température de la zone filtrante est trop élevée, les PCDD pourraient ne pas toutes être adsorbées sur les particules et ainsi passer dans les pièges ou s'échapper. Par ailleurs, pour éviter la condensation de l'eau, il faut chauffer le filtre jusqu'à au moins 100°C. On se sert généralement de filtres en fibre de verre dont la porosité est étroitement liée à l'efficacité du prélèvement. La relation entre la température des gaz et l'adsorption des PCDD sur les particules n'a pas été établie. Il est donc nécessaire de déterminer avec précision l'efficacité de chaque collecteur en fonction de sa forme. On ne peut supposer, sans données à l'appui, qu'un échantillon particulier est représentatif des gaz prélevés par la sonde.

Les méthodes d'échantillonnage en sont encore au stade de l'élaboration. Il faudra avant qu'il y ait vraiment amélioration, effectuer des études plus approfondies en vue de cerner avec plus de précision:

1) la relation entre la granulométrie des particules, la température et la nécessité d'échantillonner diverses matrices;
2) l'efficacité de diverses techniques d'homogénéisation des échantillons;
3) l'efficacité des diverses méthodes utilisées pour prélever des échantillons représentatifs contenant des PCDD.

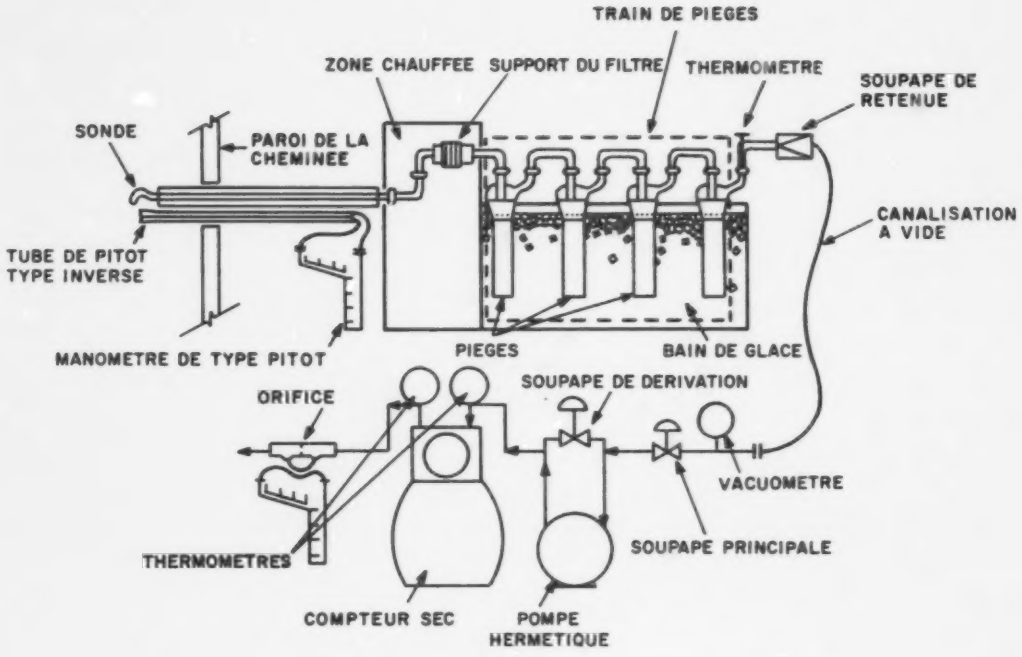


Figure 2-3. Schéma général d'un train d'échantillonnage (EPA 1971).

2.3.2 EXTRACTION

Les conditions et les techniques optimales d'extraction des PCDD contenues dans les particules n'ont pas encore été établies. L'efficacité globale reflète la manière dont les substances sont désagrégées et la nature du solvant d'extraction. Lustenhouwer et coll. (1980) et Kooke et coll. (1981) ont obtenus pour différentes méthodes des efficacités variant par un facteur de plus de 100. Jusqu'à présent, les meilleurs taux d'extraction ont été obtenus par pré-traitement des échantillons avec du HCl dilué, puis par extraction des cendres volantes dans un Soxhlet, avec des hydrocarbures aromatiques comme le benzène ou le toluène. D'après Liberti et Brocco (1981), le xylène est plus efficace que le toluène qui est lui-même plus efficace que le benzène; par contre, Cutie (1981) a constaté que l'extraction avec l'o-dichlorobenzène pendant 8 h dans un Soxhlet modifié était encore plus efficace que l'utilisation de benzène/toluène. En général, les hydrocarbures aliphatiques et les hydrocarbures saturés à faible point d'ébullition ne sont guère efficaces à cet égard. Il serait donc particulièrement utile d'élaborer une méthode d'extraction étalon que l'on pourrait comparer avec les autres techniques. L'utilisation d'une sonde ultrasonique et de solvants aromatiques constituerait un point de départ prometteur. Parmi les autres études qu'il y aurait lieu d'effectuer pour améliorer les techniques d'extraction, on compte l'étude de la relation entre la granulométrie, la nature des matrices et l'efficacité d'extraction. L'efficacité des méthodes permettant de désagréger les particules agglomérées et l'influence de la teneur en carbone sur le coefficient d'extraction sont deux points particulièrement importants.

On doute de l'efficacité des techniques d'extraction employées aujourd'hui car on comprend mal la manière dont les PCDD sont incorporées dans les particules au cours de la combustion. Les PCDD adsorbées en surface risquent d'être éliminées, par contre, on ne sait trop comment libérer les PCDD incorporées aux particules ou liées à celles-ci. Ainsi, les résultats provenant de toutes les études effectuées jusqu'à maintenant ne font état probablement que des quantités minimales de PCDD et pas nécessairement de leurs concentrations réelles. On a de plus découvert un autre facteur, dépendant de la nature de la matrice: les expériences sur les taux de récupération utilisant des échantillons dopés ne permettent pas d'évaluer l'efficacité de l'extraction. Elles ne renseignent que sur les pertes qui peuvent se produire au cours du traitement ultérieur de l'extrait, et des autres étapes de l'analyse.

2.3.3 NETTOYAGE

Le nettoyage est une étape importante du dosage des PCDD dans les cendres volantes et les substances du même type, quoiqu'il le soit peut-être moins pour certaines autres matrices. Le plus gros de la matrice est éliminé au moment du filtrage, mais un grand nombre de composés organiques sont tout de même co-extraits avec les PCDD. Si on se base sur les temps de rétention CG ou sur l'analyse par SMFR, certains produits pourraient donc interférer lors de la caractérisation ultérieure des PCDD. On ne dispose d'aucune étude systématique sur la présence de

telles interférences. C'est sans doute pourquoi les rapports sans validation de la technique exposée, comme celle qu'on trouve dans les études sur les autres matrices, ne font que suggérer l'absence de PCDD. Dans ces conditions, les résultats "positifs" ne correspondent pas nécessairement à la présence de PCDD. Ces études ne seront utiles qu'à des fins de contrôle pour identifier la présence possible des PCDD; les résultats devront donc être confirmés par la suite.

2.3.4 INTERPRETATION DES RESULTATS

Les résultants actuels se répartissent en deux groupes:

1) les données qui ne possèdent, au mieux, qu'une valeur qualitative et qui ne font que suggérer la présence de PCDD (le dosage est incertain); et
2) les données confirmant la présence de PCDD.

Dans le premier cas, il y a absence d'études systématiques sur les interférences possibles, des techniques de nettoyage éprouvées n'ont pas été utilisées et, lorsque nécessaire, les résultats n'ont pas été confirmés par SMHR. Dans le second cas, même si les résultats signalent la présence certaine de PCDD, ils ne peuvent servir à préciser une concentration qui soit réaliste, à cause des problèmes susmentionnés liés à la préparation et à l'extraction d'échantillons représentatifs. Ils permettent cependant de déterminer la concentration minimale des divers homologues, et, dans certains cas, celle d'isomères particuliers. Comme on l'a déjà mentionné, les techniques de séparation et d'analyse sont en fait les mêmes pour toutes les matrices (voir sections 2.5 et 2.6). Il est nécessaire d'effectuer des essais interlaboratoires non seulement pour confirmer les résultats d'analyse mais aussi pour évaluer les techniques d'échantillonnage.

2.4 PREPARATIONS[α]

On a réparti en plusieurs groupes les documents traitant de la méthodologie employée pour doser les PCDD dans les préparations (Ann. III): les chlorophénols, les herbicides phénoxy et les autres, comme les PCB. Les systèmes de séparation et de détection employés sont semblables à ceux qui ont servi dans le cas des autres matrices (voir sections 2.5 et 2.6) et les points d'intérêt sont aussi les mêmes. En effet, on se préoccupe surtout de l'efficacité d'extraction des PCDD des préparations et de l'élimination des interférences par nettoyage, de sorte que l'intégrité structurale du résidu original ne soit pas modifiée (p. ex. Rappe et Nilsson 1972). La plupart du temps, le problème principal réside dans la difficulté de séparer les congénères

---

[α] Les méthodes applicables aux herbicides dérivés de l'acide phénoxyalcanoïque ont été étudiées récemment par Baker et coll. (1981).

des PCDD présents en quantité élevée dans les résidus (de l'ordre de $g.kg^{-1}$ au $mg.kg^{-1}$) des congénères présents en faible concentration (de l'ordre de $\mu g.kg^{-1}$ au $ng.kg^{-1}$). Les PCDD présentes en quantités de l'ordre du $mg.kg^{-1}$, sont si nombreuses qu'un seuil de détection de l'ordre de $\mu g.kg^{-1}$ devrait suffire. Il faudra dorénavant étudier cette supposition plus attentivement. S'il existe des techniques de détection très sensibles pour des matrices beaucoup plus complexes, on ne les applique pas en général aux préparations. Le dosage des PCDD peut sembler approprié aux besoins actuels en matière de réglementation, mais les limites de détection devraient plutôt être dictées par les dangers toxicologiques. Il est très possible qu'il faille abaisser les seuils de détection (voir CNRC 1981; section 1.2).

2.4.1 EXTRACTION

L'extraction des résidus de PCDD des préparations n'est pas aussi complexe que l'extraction dans des matrices biologiques. En effet, dans ce cas, il n'est pas particulièrement difficile de prélever de gros échantillons homogènes. En outre, des problèmes tels que l'inclusion cellulaire et la formation de liaison avec les protéines ne se produisent pas.

L'hydrolyse alcaline ou l'extraction par des solutions aqueuses de sel alcalin a été remplacée par la simple dissolution dans des hydrocarbures aromatiques (Tableau 2-6). Il faut employer avec prudence les mélanges alcalins, car ils peuvent décomposer les PCDD plus fortement chlorées (voir section 2.2.1; Firestone 1977c). Lorsque l'extraction se fait en milieu alcalin, il est évidemment nécessaire de calculer le taux de récupération.

Il faut aussi choisir avec soin le type et la quantité de solvant utilisé. D'après les équations de Hansch, les congénères de PCDD présentent une large gamme de solubilités (CNRC 1981; section 3.5.1, Tableau 3-7). D'après les données sur la solubilité des PCDD dans divers solvants aromatiques, (Tableau 2-7), les composés aliphatiques et l'acétone, bien qu'efficaces dans le cas des homologues D_2-, le sont beaucoup moins que les hydrocarbures aromatiques, comme le xylène, dans le cas de la O_8CDD.

2.4.2 NETTOYAGE

On connaît une grande variété de méthodes de nettoyage (colonnes de silice, CCM sur silice, Florisil et échange d'ions), pourtant la majorité des auteurs préfèrent les colonnes d'alumine. Récemment, on s'est servi de colonnes neutres (macro) et de colonnes basiques (micro) dans le cas des P_5CP (Mieure et coll. 1977; Cochrane et coll. 1981b, Ann. VI). L'une des innovations les plus utiles consiste en un double traitement pour séparer les résidus supérieurs, soit les homologues O_8-, H_7- et H_6-, des résidus inférieurs, soit les homologues T_4-, T_3-, D_2- et M_1-.

Tableau 2-6. Techniques d'extraction et de nettoyage de diverses préparations.

Echantillon	Extraction	Nettoyage					Références	Voir Annexe III
		Chromatographie sur colonne						
		Gel de silice	Alumine	Echange d'ions	Autres	Lavage acide		
Chlorophénols								
P_5CP	Sel de Na aqueux Partage en milieu alcalin Lavage acide	+ CCM					Jensen et Renberg (1972)	A.13
25 g P_5CP (qualité commerciale)	Sel de Na aqueux Partage à l'éther de pétrole Lavage alcalin		+			+	Firestone et coll. (1972)	A.12
P_5CP (qualité technique)	Sel de Na - aqueux Partage à l'hexane x 2		+			+	Woolson et coll. (1972)	A.11
50 g 2,4,5-T_3CP	Partage en milieu alcalin avec benzène			+			Crummett et Stehl (1973)	A.10
5 g NaP_5CP P_5CP	Dissoudre benz. CH_3OH					+	Villanueva et coll. (1973)	A.9
P_5CP (qualités technique et analytique)	Hex.		+				Buser (1975)	A.8
4 g P_5CP NaP_5CP	Sel de Li aqueux Partage à l'éther de pétrole Lavage alcalin		+				Buser et Bosshardt (1976)	A.6
3 g P_5CP NaP_5CP	Sel de Na aqueux Partage hex. Lavage acide		+			+	Masuda et coll. (1976)	A.7
5 g P_5CP	Sel de Na aqueux Partage au benz.		+				Pfeiffer (1976)	A.5
5 g P_5CP	Dissoudre benz. MeOH		+				Blaser et coll. (1976)	A.4
P_5CP (technique)	Dissoudre benz.		+ neutre et alcalin				Mieure et coll. (1977)	A.3
5 g P_5CP (purifié)	Sel de Na aqueux Partage à l'hex.	+	+	-			Pfeiffer et coll. (1978)	A.2
2 g P_5CP (qualité technique)	Dissoudre benz.		+ neutre et alcalin				Cochrane et coll. (1981b, Annexe VI)	A.1
NaP_5CP	Partage au CH_2Cl_2							
Herbicides phénoxy								
1.0 g d'acide 2,4,5-T	Sel de K aqueux partage à l'éther éthylique x 3		+			+	Elvidge (1971)	
ester de 2,4,5-T préparation équivalant à 1.0 g d'acide	Hydrolyse donnant sel de K Partage à l'éther éthylique x 3		+			+	Elvidge (1971)	B.13
10 g d'acide 2,4,5-T	Sel de K aqueux				Bleidner distillation prolongée		Brenner et coll. (1972)	B.12

Tableau 2-6 (suite).

Echantillon	Extraction	Nettoyage					Références	Voir Annexe III
		Chromatographie sur colonne						
		Gel de silice	Alumine	Echange d'ions	Autres	Lavage acide		
3.0 g d'acide et sels de 2,4,5-T	Sel de K dans MeOH aqueux/ hex. x 2		+				Woolson et coll. (1972)	B.11
5.0 g 2,4,5-T préparations esters acides	Sel de Li dans méthanol aqueux/ hex. x 2		+			+	Edmunds et coll. (1973)	B.10
5.0 g 2,4,5-T ester, Herbicide Orange Silvex ester	Dissoudre avec benz. à 20% dans hex.	+		+			Crummett et Stehl (1973)	B.9
25.0 g d'acide de 2,4,5-T	Dissoudre dans DMFA + CH_3Cl + H_2O partage à l'hex. x 3	+ CCM	+			+	Vogel et Weeren (1976)	B.8
1.0 g d'ester de 2,4,5-T Des préparations Herbicide Orange		+	+				Rappe et coll. (1978)	B.7
10 mL Herbicide Orange	Faire percoler dans mousse de charbon éluer au benz./tol.		+				Huckins et coll. (1978)	B.6
1 g 2,4,5-T	Hydrolyse donnant sel de K Partage à l'éther éthylique x 3	+ multi-couches avec H_2SO_4	+				Carello et coll. (1979)	B.5
résidus de 2,4,5-T ou parcelles de 0.25 g	Agiter avec 20 mL benz. ou mélanger par ultrasons avec CH_2Cl_2:hex.		+				Erk et coll. 1979	B.4
surfaces métalliques	hex. x 2 Ajouter HCl à la deuxième extraction							
20 g de préparation 2,4,5-T 5.0 g d'ester ou acide	Sel de Li dans MeOH aqueux/ hex. 200 mL	+			Florisil	+	Polzhofer (1979)	B.3
0.5 g acide 2,4-D acide et ester 2,4,5-T	Dissoudre dans l'hex.	+	+				Norstrom et coll. (1979)	B.2
10 g acide 2,4-D	Dissoudre dans (CH_3Cl:H_2O) + CH_3OH/hex. x 3		+				Cochrane et coll. (1981a)	B.1
2.0 g ester 2,4-D		+	+				Cochrane et coll. (1981a)	B.1
2.0 g amine 2,4-D	Dissoudre dans 100 mL H_2O partage à l'hex. x 3		+				Cochrane et coll. (1981a)	B.1
PCB								
0.5 g PCB (KC300-600) 5-10 g huile Yusho	Hydrolyser en sel de Na partage à l'hex.		+				Masuda et coll. (1976)	C.2
0.5 g Askarel	Dissoudre dans l'éther de pétrole		+		Florisil		Chittim et coll. (1979)	C.1

Tableau 2-7. Solubilité de certains congénères des PCDD dans des solvants organiques (d'après Crummett et Stehl 1973; Aniline 1973; Esposito et coll. 1980; EPA 1978).

	2,3,7,8-T_4CDD	H_6CDD[α]	O_8CDD
	mg.L^{-1}		
o-Dichlorobenzène	1400		1830
Chlorobenzène	720		
Anisole		2600	1730
Xylène			3575
Benzène	470[α]-570	1600	1000
Toluène		1800	1500
Chloroforme	370 -550[α]		560
n-Octanol	50		
Méthanol	10		
Acétone	90[α]-110		5
Dioxane			380

[α] voir EPA (1978).

En général, le laboratoire où la méthode avait été mise au point confirmait sa validité pour ses propres besoins, et aucun test statistique rigoureux ou aucune étude conjointe n'était effectué par la suite. Certains ont comparé les méthodes (Villanueva et coll. 1975; Lamberton et coll. 1979), mais il y aurait lieu de faire des évaluations plus approfondies. Il faut aussi reconnaître que les interférences peuvent varier en espèces et en quantité d'une préparation à l'autre.

2.5 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Pour la séparation finale des PCDD, on utilise la chromatographie gaz-liquide sur colonne à garnissage ou sur colonne capillaire. Le Tableau 2-8 résume les spécifications de la plupart des colonnes utilisées récemment. On en a choisi plusieurs pour illustrer leurs applications et leur efficacité.

Même si la tendance actuelle est aux colonnes capillaires, il y a lieu de souligner la colonne à garnissage décrite par Nestrick et coll. (1979). C'est une colonne en verre silylé, de 210 cm x 2 mm d.i., contenant 0.60% de OV-17 et 0.40% de Poly S-179 sur méthyl silicone Permabond -10 cycle, qui est un support de granulométrie 80/100, spécialement désactivé, et résistant aux températures élevées. Dans cette colonne, la température variait au rythme de $10C^{o}.min.^{-1}$. Dans la plage 210-250°C pour la détection des PCDD par SMFR et au rythme de $10C^{o}.min^{-1}$ dans la plage 210-310°C pour la détection par capture d'électrons. En combinant la CLPE en phase normale et en phase inversée avec la CGL, les chercheurs ont réussi à séparer, sans équivoque, les 22 isomères T_4-. Par la suite, Langhorst et Shadoff (1980) ont utilisé cette même combinaison pour les extraits nettoyés de lait maternel, et Lamparski et Nestrick (1980), pour les extraits de particules environnementales. Par CLPE, on a fractionné les PCDD en diverses portions qu'on a ensuite analysées dans des conditions isothermes (246°C), dans les cas des T_4CDD, et avec variation programmée de température (230-300°C), dans le cas des H_6CDD, des H_7CDD et des O_8CDD.

Mitchum et coll. (1980) ont utilisé la colonne à garnissage de 5 m avec 3% de OV-101, citée au Tableau 2-8, pour doser les T_4CDD totales (T_4CDD d'origine + ^{13}C-T_4CDD comme enrichissement étalon) dans les extraits nettoyés de matrices biologiques, dans des conditions isothermes. Les résultats obtenus et la CG/NIAP/SM capillaire ont permis de déterminer le pourcentage de récupération, mais la méthode ne permet pas de séparer, sans équivoque, tous les isomères T_4CDD.

Buser (1975) a le premier signalé l'utilisation de colonnes capillaires pour doser les PCDD. On a constaté que l'OV-61 qui est une méthylphényl-silicone semi-polaire était plus sélectif que l'OV-101 constitué de méthyl-silicone non polaire dans la séparation d'un mélange de PCDD. Le système de Buser (1975) à variation de température programmée (180-240°C)

Tableau 2-8. Spécifications de certaines colonnes à garnissage et de certaines colonnes capillaires utilisées depuis peu pour doser les PCDD.

COLONNES A GARNISSAGE

% charge	Longueur et garnissage			
	1 m	1.8 m	2 m	5 m
0.1	-	-	OV-105	-
0.4 + 0.6	-	-	Poly S-179 + OV-17	-
1.2	-	-	Silar 10C	-
2.0	-	-	OV-101	-
3.0	OV-101	OV-3	OV-1;3;7;17;61;101;210; Dexsil 300, SP-2100	OV-101
5.0	-	SE-30	-	-

COLONNES ET CAPILLAIRES

Buser (1975)	18 m x 0.3 mm d.i., OV-61 WCOT
" (1976)	22 m x 0.3 mm d.i., OV-17, 101, Silar 10C, HETP[α] 0.51, 0.52 et 0.65
Buser et Rappe (1978)	50 m x 0.36 mm d.i., OV-17, WCOT, 140 KTP[β]
Harless et Oswald (1978)	30 m x (d.i. non précisé), SE-30 WCOT, 113 KTP
Harless et Lewis (1980)	30 m x 0.25 mm d.i., OV-101 WCOT, 70-100 KTP
Harless et coll. (1980)	30 m x 0.25 mm d.i., SE-30 WCOT, 75-113 KTP
Mitchum et coll. (1980)	20 m, SP-2100 SCOT
Norstrom et coll. (1981, Annexe IV)	25 m x 0.2 mm d.i., quartz, methyl-silicone WCOT
Nestrick et coll. (1980)	30 m x 0.5 mm d.i., verre, 60/40 m/m OV-17/ Poly S-179, 30 KTP
Buser et Rappe (1980)	50 m x 0.25 mm d.i., verre Silar 10C, 192 KTP
"	55 m x 0.37 mm d.i., verre OV-17, 152 KTP
"	55 m x 0.40 mm d.i., verre OV-101, 138 KTP

[α]HETP = hauteur d'étage théorique équivalent.

[β]KTP = millier d'étages théoriques.

séparait les T_4CDD (210-215°C), les P_5CDD (215-230°C) et les H_6CDD (230-240°C), puis les H_7CDD et les O_8CDD. A cette époque, on ne pouvait pas séparer les 22 isomères les uns des autres. Par la suite, d'autres chercheurs ont employé les systèmes à colonne capillaire; ils les qualifient habituellement de colonnes chromatographiques en phase gazeuse à haute résolution (CGHR). Les colonnes capillaires possèdent un inconvénient: elles ne tolèrent pas les coextraits des échantillons et s'encrassent donc facilement. Cependant, leur supériorité par rapport aux colonnes à garnissage, grâce à laquelle on peut différencier un grand nombre de composés, les PCDD par exemple, permet d'utiliser des spectromètres de masse à faible ou à moyenne résolution, possédant une spécificité, et par conséquent, une sensibilité beaucoup plus élevées.

Buser et Rappe (1980) ont récemment décrit la séparation des 22 isomères T_4CDD par CHGR. Il fallait toutefois utiliser les données obtenues à partir de trois colonnes différentes. celles de Silar 10C très polaire, de OV-17 semi-polaire et de OV-101 non polaire. La colonne de Silar 10C permettait de séparer le plus grand nombre (12) d'isomères T_4CDD, sans ambiguité, y compris la 2,3,7,8-T_4CDD, dans la plage de température de 220-240°C. Grâce aux deux autres colonnes, on pouvait différencier les isomères qui n'étaient pas séparés sur la colonne de Silar 10C, avec variation de température dans la plage 210-220°C (OV-17) et 210-230°C (OV-101). Il semblerait que l'isomère 2,3,7,8-T_4CDD soit élué entre les isomères 1,4,7,8-T_4CDD et 1,2,3,4,-T_4CDD, mais qu'il n'y ait pas de séparation complète de la ligne de base (Buser et Rappe 1980; Figure 3 et 7); on ne connaît ni les temps de rétention ni les températures d'élution exacts.

2.6 DETECTION ET DOSAGE

Hass et Friesen (1979) ont étudié assez profondément les méthodes de dosage des PCDD. Ces auteurs ne discutent que brièvement du rôle initial du détecteur à capture d'électrons et notent ses contraintes en ce qui a trait à la spécificité et à la sensibilité. Les exigences analytiques actuelles, particulièrement l'analyse de T_4CDD, interdisent son utilisation et ne sont satisfaites qu'avec des systèmes comprenant des spectromètres de masse munis de dispositifs d'enregistrement et de traitement des données. Baughman et Meselson (1971) ont été les premiers à faire état du potentiel que présente l'application de telles combinaisons, en se basant sur l'adaptation d'une technique décrite par Biros (1970). Par la suite, d'autres ont rapidement exploité et approfondi ces observations originales et ont imaginé de nouvelles combinaisons qui permettraient de détecter jusqu'à 100 fg de 2,3,7,8-T_4CDD avec une grande sélectivité.

Le Tableau 2-9 donne une liste de certaines références où sont décrits les divers systèmes SM et leurs paramètres, permettant de doser des concentrations de l'ordre de pg dans des extraits d'échantillon bien nettoyés. On a réparti les 22 références en deux groupes selon la méthode d'ionisation employée, impact électronique ou ionisation chimique, et on les a énumérées par ordre chronologique. L'impact électronique était la méthode d'ionisation la plus répandue.

Tableau 2-9. Certaines références décrivant les divers systèmes SM (et leurs paramètres) capables de doser des quantités de T_4CDD de l'ordre de pg.

Méthode d'ionisation et références	Modèle de SM	Limites de détection des T_4CDD, en pg	M/ΔM	m/e suivis pour les T_4CDD								
				320	322	324	326	328	332	259	257	194
IMPACT ELECTRONIQUE												
Baughman et Meselson (1973)	AEI MS-9	5	10,000	+	+			+			+	
Crummett et Stehl (1973)	LKB-9000	6	600	+	+	+						
Hummel (1977)	LKB-9000	5-10	400	+	+			+				
"	Kratos-30	5-10	3,000	+	+			+				
Mahle et coll. (1977)	LKB-9000	5	-	+	+			+				
Adamoli et coll. (1978)	Finn.-3000	50	unité	+	+	+						
"	LKB-9000	50	unité	+	+	+						
O'Keefe et coll. (1978)	AEI MS-9	-	10,000	+	+			+				
DiDomenico et coll. (1979)	Finn.-3200	20	unité	+	+	+						
"	HewP-5984A	20	unité	+	+	+						
"	LKB-9000S	20	-	+	+	+						
Buser et Rappe (1980)			unité	+	+	+						
Cavallaro et coll. (1980b)	Finn.-3200	40-80	unité	+	+	+		+				
Chess et Gross (1980)	Kratos-50	50	2000	+	+					+	+	
Fanelli et coll. (1980)	LKB-2091	250	400	+	+							
Harless et coll. (1980)	Var-311-A	5-10	9000	+	+		+	+		+	+	
Langhorst et Shadoff (1980)	Kratos-30	5	1000	+	+				+			
Lamparski et Nestrick (1980)	HewP-5992-A	40-60	unité	+	+	+			+			
Norstromm et coll. (1981, Ann. IV)	HewP-5992	5-10[α]	unité	+	+	+				+		+
Tosine (1981, Ann. V)	HewP-5992	10[α]	unité	+	+	+			+			
Ryan et Pilon (1980)	Var-311-A	10[α]	1000		+							
Tiernan et coll. (1980)	Ex. Nuc.	1[β]	350	+	+							
"	Kratos-30	100[α]	12,000	+	+		+	+				
IONISATION CHIMIQUE												
Haas et coll. (1978)	Finn.-3300	50-500	unité	323 pour MNCI. 252 et 276 pour MONCI, 176 pour ONCI								
Mitchum et coll. (1980)	Ex. Nuc.	10	-	-176 à partir de 320, -182 à partir de 332 par NIAP O_2								

[α] $ng.kg^{-1}$

[β] $\mu g.kg^{-1}$

Ces données montrent que la configuration quadripolaire ($M/\Delta M$ = unité), considérée comme étant un système à faible résolution (SMFR), est largement utilisée. En même temps, d'autres auteurs signalent l'application de l'appareil à secteur magnétique qui est un instrument à focalisation simple ou double qu'on qualifie habituellement de système à haute résolution (SMHR) ($M/\Delta M$ = 10,000). Les appareils SMFR sont incapables de distinguer les ions moléculaires de masse très voisine; on peut donc dire que leur spécificité est faible. Selon les conditions de fonctionnement et le degré de nettoyage des échantillons prévue dans la méthode analytique, les deux genres de systèmes possèdent des sensibilités comparables vis-à-vis des PCDD.

Les limites de détection (LDD) figurant au Tableau 2-9 ne sont, dans de nombreux cas, que des estimations. Sauf dans quelques rapports, les données étaient exprimées en $ng.kg^{-1}$ ou en $\mu g.kg^{-1}$ de T_4CDD mesurées à un rapport signal: bruit (S:B) d'au moins 2.5; dans de nombreux cas, on ne mentionnait pas la valeur de m/e à laquelle on avait déterminé ce rapport. Il était donc difficile d'extraire et de comparer les données tirées des diverses sources.

Les valeurs m/e utilisées le plus fréquemment au cours du dosage des T_4CDD figurent aussi au Tableau 2-9. D'après ces données, toutes les techniques utilisant l'ionisation par impact électronique permettaient de suivre le pic m/e ($^{35}Cl_3{}^{37}Cl$-CDD) et au moins un des pics suivants:

m/e 320 ($^{35}Cl_4CDD$) m/e 328 ($^{37}Cl_4CDD$)

m/e 324 ($^{35}Cl_2{}^{37}Cl_2CDD$) m/e 332 ($T_4{}^{13}C_{12}DD$)

Dans certains cas, les ions fils correspondant à m/e 259 (322-$CO^{37}Cl$,) m/e 257 (320-$CO^{35}Cl$) et m/e 194 (M-2COCl) ont été suivis. La plupart des rapports (18) signalaient l'utilisation d'au moins trois valeurs différentes de m/e. On tire profit des proportions différentes d'isotopes dans les T_4CDD d'origine pour mesurer l'intensité des interférences et confirmer l'identité des composés. Le pourcentage de réponse relative correspondant à l'intensité des ions moléculaires devrait être respectivement de 77.166: 100: 48.597: 10.1496: 0.085 pour des valeurs de m/e égales à 320: 322: 324: 326: 328 (Binks et coll. 1970). Il n'est pas possible de différencier les isomères T_4CDD grâce aux observations SM déjà citées.

La confirmation de la présence de l'homologue et d'un isomère particulier constitue une partie essentielle de l'analyse finale. Voici la série de critères relatifs à la 2,3,7,8-T_4CDD décrite par Harless et coll. (1980):

"1. Corriger le temps de rétention obtenu avec la CGHR-SMHR pour tenir compte de la présence de la 2,3,7,8-T_4CDD.
2. Corriger la réponse avec des ions multiples pour tenir compte de la masse de la $^{37}Cl_4$-T_4CDD et de la T_4CDD (réponse simultanée pour composition élémentaire m/e 320, m/e 322, m/e 328).
3. Corriger le rapport des isotopes du chlore pour tenir compte des ions moléculaires (m/e 320 et m/e 322).

4. Corriger les réponses pour tenir compte de l'injection simultanée d'un échantillon enrichi au $^{37}Cl_4$-T_4CDD et de l'étalon de T_4CDD.
5. La réponse du pic à m/e 320 et à m/e 322 doit être 2.5 fois supérieure au bruit".

Voici les critères supplémentaires suggérés par Harless et coll. (1980), que l'on peut appliquer lorsque les extraits d'échantillons sont très contaminés:

A) "La perte de COCl signale la présence d'une structure du type T_4CDD, et
B) analyse en temps réel par appariement des pics CGHR-SMHR à m/e 320 et m/e 322 pour confirmer la composition élémentaire de la T_4CDD".

Plusieurs autres signalent qu'ils ont suivi une méthode semblable. Il est important de ne pas oublier qu'il faut séparer au préalable les isomères T_4CDD les uns des autres avant l'analyse par SM, pour obtenir des résultats sans équivoque.

Les techniques d'ionisation chimique ont été appliquées de façon assez restreinte et n'ont pas encore été utilisées à une échelle assez vaste pour fournir une banque de données suffisante sur les résidus de T_4CDD. Au Tableau 2-9, on trouve deux rapports faisant état des possibilités offertes par cette méthode d'ionisation qui permettrait d'améliorer la spécificité aux isomères de la T_4CDD en utilisant certains paramètres SM. Selon les résultats d'une étude assez récente (ne figurant pas au Tableau 2-9) effectuée par Mitchum et coll. (1981), on peut séparer, à la ligne de base, la 2,3,7,8-T_4CDD des 21 autres isomères en couplant la CGHR à la SMFR avec la méthode ONIAPCI, et en suivant le pic à m/e 176, qui correspond à l'anion dichlorobenzoquinone.

Une troisième méthode de contrôle a récemment été décrite dans la littérature mais ne figure par au Tableau 2-9; il s'agit du système de contrôle par sonde directe/réaction spécifique décrit par Chess et Gross (1980). Ces auteurs ont balayé en tension d'accélération en maintenant constants la tension de secteur et le champ magnétique, c.-à-d. dans des conditions favorables à l'observation de la transition métastable M → M-COCl pour la T_4CDD. Avec cette méthode, les données sur les résidus qui ont été accumulées ou validées sont insuffisantes pour être mentionnées dans le présent document.

On connaît un certain nombre de pesticides et de contaminants industriels qui causent des interférences au cours du dosage des T_4CDD par SM à certaines valeurs m/e. Le Tableau 2-10 énumère dix de ces composés, en donnant leur composition, l'ion qui interfère le plus, les valeurs m/e, les ΔM pour les T_4CDD et les valeurs de $M/\Delta M$ nécessaires pour une séparation complète de la T_4CDD à m/e = 319.8966 et m/e = 321.8936. D'après ces données, il est nécessaire d'utiliser la SMHR et de bien

Tableau 2-10. Certains composés susceptibles d'interférer lors du dosage des T_4CDD aux valeurs de m/e = 319.8966 et 321.8936.

Composé	Formule	Ion	Perte de masse	m/e	ΔM T_4CDD	Résolution nécessaire pour la séparation
heptachloro-biphényle	$C_{12}H_3\ ^{35}Cl_7$	M^+	$-2^{35}Cl$	321.8678	0.0258	12476
nonachloro-biphényle	$C_{12}H\ ^{35}Cl_9$	M^+	$-4^{35}Cl$	319.8521	0.0445	7189
	$C_{12}H\ ^{35}Cl_8\ ^{37}Cl$	M^+	$-3^{35}Cl\ ^{37}Cl$	321.8491	0.0445	7233
tétrachloro-méthoxybiphényle	$C_{13}H_8\ ^{35}Cl_4O$	M^+		319.9329	0.0363	8805
	$C_{13}H_8\ ^{35}Cl_3\ ^{37}ClO$	M^+		321.9299	0.0364	8848
éther de tétra-chlorobenzylphényle	$C_{13}H_8\ ^{35}Cl_4O$	M^+		319.9329	0.0363	8813
	$C_{13}H_8\ ^{35}Cl_3\ ^{37}ClO$	M^+		321.9300	0.0364	8843
éther de penta-chlorobenzylphényle	$C_{13}H_7\ ^{35}Cl_4\ ^{37}ClO$	M^+	$-H^{35}Cl$	319.9143	0.01773	18043
	$C_{13}H_7\ ^{35}Cl_3\ ^{37}Cl_2O$	M^+	$-H^{35}CL$	321.91138	0.01778	18104
DDT	$C_{14}H_9\ ^{35}Cl_3\ ^{37}Cl_2$	M^+	$-H^{35}CL$	319.9321	0.03552	9006
	$C_{14}H_9\ ^{35}Cl_2\ ^{37}Cl_3$	M^+	$-H^{35}CL$	321.92917	0.03557	9050
DDE	$C_{14}H_8\ ^{35}Cl_2\ ^{37}Cl_2$	M^+		319.9321	0.03550	9011
	$C_{14}H_8\ ^{35}Cl\ ^{37}Cl_3$	M^+		321.92916	0.03556	9052
hydroxytétrachloro-dibenzofurane	$C_{12}H_4Cl_4O_2$	M^+		319.8966	0.00	-
				321.8936	0.00	-
tétrachlorophényl-benzoquinone	$C_{12}H_4Cl_2O_2$	M^+		319.8966	0.00	-
				321.8936	0.00	-
tétrachloro-xanthène	$C_{13}H_6O\ ^{35}Cl_3\ ^{37}Cl$	M^+		319.9143	0.01773	18043
	$C_{13}H_6O\ ^{35}Cl_2\ ^{37}Cl_2$	M^+		321.9114	0.01778	18104

- Ne peut pas être séparé.

nettoyer l'extrait pour assurer la spécificité lors du dosage. Pour la SMFR avec IE, il faut obligatoirement nettoyer l'extrait à fond pour s'assurer que toutes les interférences ont été éliminées.

Pour indiquer où nous en sommes actuellement eu égard à la précision analytique, la justesse et l'importance des études de confirmation, on a résumé au Tableau 2-11 les données publiées sur la 2,3,7,8-T_4CDD récupérée à partir de diverses matrices enrichies. Afin de faciliter la comparaison, on a parfois converti en ng/kg les valeurs exprimées en ng ou encore on a exprimé en pourcentage les taux de récupération qui étaient donnés en $ng.kg^{-1}$. Un indice numérique signale ces changements. La plupart des auteurs calculaient les données sur la récupération en faisant la moyenne des valeurs de l'intensité à m/e=320 et m/e=322 pour les T_4CDD d'origine et à m/e=328 pour les ^{37}Cl-T_4CDD ou à m/e=335 pour les ^{13}C-T_4CDD. Le taux de récupération de 99.2 ± 5% pour les T_4CDD d'origine, donné par Lamparski et Nestrick (1980), a été obtenu en corrigeant la moyenne du taux de récupération des ^{13}C-T_4CDD qui était de 59.8%. Toutes les autres valeurs pour les T_4CDD d'origine n'ont pas été corrigées (sauf celles de Harless et coll. 1980). Pour exprimer la précision du taux de récupération des T_4CDD d'origine, ces derniers calculaient la précision moyenne, en pourcentage, à l'aide de l'équation suivante:

$$\text{Précision moyenne \%} = \pm \frac{\sum_{i=1}^{n} \left[\frac{\text{(valeur individuelle - valeur réelle)}}{\text{100 x valeur réelle}} \right]}{\text{nombre d'analyses}}$$

Ces mêmes chercheurs signalaient que la présence de 2.5 pg de T_4CDD dans les 2.5 ng de ^{37}Cl-T_4CDD avait des effets notables sur les valeurs corrigées pour le dosage de quantités dans la plage 0-1 $ng.kg^{-1}$. Ils conseillent d'abaisser la concentration de l'étalon interne à 0.5 et 1 ng par 5-10 g d'échantillon (100 $ng.kg^{-1}$) pour compenser les corrections apportées au taux de récupération des T_4CDD d'origine accompagnant le produit marqué. Cette situation ne devrait pas se présenter si l'on utilise le ^{13}C-T_4CDD comme étalon interne, ce qui pourrait rendre son utilisation avantageuse. Les taux de récupération non corrigés pour le dosage des T_4CDD d'origine par CG-SM varient beaucoup: de 25±7% pour le lait maternel enrichi de 2.6 $ng.kg^{-1}$ (Langhorst et Shadoff 1980) à 83.3% pour le lait de bovin enrichi à 2 $ng.kg^{-1}$ (Mahle et coll. 1977). Les taux de récupération des produits marqués dans les mêmes échantillons variaient de façon semblable: 37±19% à 166 $ng.kg^{-1}$ dans le lait maternel et 64% à 625 ng/kg dans le lait de bovin. Cette grande différence peut s'expliquer par le degré de nettoyage des échantillons. En effet, Langhorst et Shadoff (1980) se sont servis de la méthode complexe décrite au Tableau 2-5 pour séparer, sans équivoque, la 2,3,7,8-T_4CDD de ses 21 isomères. La complexité de la méthode, avec les nombreuses étapes et les nombreux transferts qu'elle comporte, augmente beaucoup les risques de pertes de résidus. La méthode de Mahle et coll. (1977), qui n'est pas tout à fait aussi poussée, permettrait de réduire les pertes au minimum, mais les risques d'interférences et de chevauchement avec les pics des autres isomères T_4CDD et de la 2,3,7,8-T_4CDD augmenteraient.

Tableau 2-11. Résumé de certaines données publiées faisant état des méthodes de confirmation pour la 2,3,7,8-T_4CDD récupérée à partir de matrices enrichies et dosées par CG/SM ou CG/CE.

Référence	Matrice	T_4CDD Enrichissement 2,3,7,8-T_4CDD d'origine	Enrichissement Isotope $ng.kg^{-1}$ ^{13}C (37 Cl)	Nombre d'analyses	% récupération moyenne avec E.C. T_4CDD d'origine	% récupération moyenne avec E.C. T_4CDD marquée	Valeur de m/e
Langhorst et Shadoff (1980)	Lait maternel	2.6	166	8	25 ± 7	37 ± 19	320, 322, 335
Tosine (1981, Annexe V)	Poisson	20[a]		6	-	92 ± 4	320, 322, 324
Hummel (1977)	Sol	-	100[a]	6	-	87 ± 15	"
DiDomenico et coll. (1979)	Sol	10	-	28	87 ± 17	-	320, 322, 324
Lamparski et Nestrick (1980)	"	50	+[β] (^{37}Cl)	8	99.2 ± 5	59.8	320, 322, 324, 335
Harless et coll. (1980)	Poisson, foie	0-125	1000[a]	17	±15[γ]	86 ± 15	320, 322, 328
"	Lait maternel	0-5	250[a]	13	±38[γ]	68	"
"	Eau, sédiments	0.01 - 1000	250[a]	14	±16[γ]	87	"
O'Keefe et coll. (1978)	Lait de bovin	-	-	4	n.d.	n.d.	320, 322, 328, 329 (^{13}C-T_4CDD)
"	"	0.7	66	4	86 ± 17	71 ± 12	"
"	"	13	66	4	100 ± 8	↓	"
"	"	65	66	4	85 ± 9	87 ± 21	"
Mahle et coll. (1977)	"	2	-	3	83.3	-	320, 322, 328
"	"	-	625[a]	4	-	64	"
O'Keefe et coll. (1978)	Graisse de bovin	-	-	4	n.d.	n.d.	320, 322, 328, 329 (^{13}C-T_4CDD)
"	"	13	390	4	100 ± 15	77 ± 18	"
"	"	25	+[β]	4	80 ± 5	↓	"
"	"	100	+[β]	4	83 ± 7	↓	"
"	"	200	+[β]	4	88 ± 18	105 ± 9	"
Baughman et Meselson (1973)	Foie	20	1000	9	34 ± 7	27 ± 5	320, 322, 328
Cavallaro et coll. (1980b)	Carottes	0.5	-	10	64.5 (25.5)[δ]	-	320, 322, 324
"	"	1.0	-	10	66.6 (18.9)[δ]	-	"
"	Betteraves	0.5	-	10	60.8 (17)[δ]	-	"
"	"	1.0	-	10	79.8 (17.7)[δ]	-	"
"	Epinards	0.5	-	10	46.6 (14.2)[δ]	-	"
"	"	1.0	-	10	67.7 (24.7)[δ]	-	"
Firestone (1977a) GLC/CE	Gélatine	1-3 ppb	-	6	94 ± 6.5[δ]	-	"

Notes: [a] Indique que les données sur les taux de récupération utilisées par l'auteur ont été converties par le Groupe d'experts de ng en ppt ou de ppt en %.

[β] Le signes "plus" indique que l'échantillon a été enrichi avec une quantité indéterminée du produit marqué.

[γ] Ces données représentant la précision moyenne, en pourcentage, correspondant à la qualité de T_4CDD obtenue à partir d'échantillons de qualité garantie.

[δ] La valeur entre parenthèses représente la variation observée, exprimée en pourcentage: la façon dont elle a été calculée n'est pas claire.

O'Keefe et coll. (1978) ont effectué un nettoyage en quatre étapes sur colonne, d'échantillons de lait de bovin enrichis de 66 ng.kg^{-1} de ^{37}Cl-T_4CDD; les taux de récupération variaient de 71±12% à 87±21%. On donne aussi les taux de récupération de la 2,3,7,8-T_4CDD d'origine, mais l'enrichissement des extraits nettoyés a été effectué avant l'analyse par CG/SM. Ces dernières valeurs ont permis de corriger les taux de récupération de la ^{37}Cl-T_4CDD et ainsi de calculer la quantité réelle des résidus de T_4CDD. La nécessité de tenir compte des différences d'intensité dues à la distribution des isomères marqués rend cette approche encore plus complexe.

En utilisant une version modifiée de la méthode de Langhorst et Shadoff (1980), Tosine (1981, Ann. V) a obtenu d'excellents taux de récupération et une très bonne précision pour les ^{13}C-T_4CDD récupérées à partir de matrices de poisson enrichies à 20 et 100 ng.kg^{-1}. Harless et coll. (1980) signalent des valeurs semblables, mais pour des échantillons de poisson et de foie enrichis à 1000 ng.kg^{-1}.

Cavallaro et coll. (1980b) n'ont pas utilisé la technique de l'étalon interne marqué avec un isotope, mais ils font état de la récupération de la 2,3,7,8-T_4CDD à partir de plusieurs légumes enrichis à 0.5 et 1 ng.kg^{-1}. Ces valeurs indiquent que la précision et la justesse sont assez bonnes pour un nettoyage sur Florisil puis sur colonne d'alumine alcalin.

Pour illustrer l'application de la CG/CE, on a inclu les résultats de Firestone (1977a). La précision et la justesse étaient excellentes au taux d'enrichissement de 1-3 µg.kg^{-1}. Par comparaison aux techniques plus complexes employées par d'autres (p. ex. Langhorst et Shadoff 1980), le nettoyage était minimal dans ce cas. On a aussi dosé d'autres PCDD et d'autres PCDF dans de la gélatine en utilisant cette technique.

Les données du Tableau 2-11 sont similaires à celles dont font état, entre autres, Hummel (1977), Norstrom et coll. (1981, Annexe IV), Lamparski et coll. (1978) et Ryan et Pilon (1980), au sujet de la T_4CDD, la H_6CDD, la H_7CDD et la O_8CDD dans diverses matrices. On n'a pas cru nécessaire de présenter leurs résultats dans un tableau, puisque ces données ont été publiées et qu'on peut consulter les Annexes pour se reporter à la méthode correspondante.

2.7 RESUME DES TECHNIQUES DE CARACTERISATION

On dispose couramment de six techniques CG-SM: la SMFR (habituellement un instrument quadripolaire, mais tout instrument dont le pouvoir de résolution est inférieur à 8000, vallée 10%) et la SMHR avec ionisation par impact électronique, ionisation chimique par ion négatif et ionisation chimique par ion positif. La SM-SM constitue une technique moins courante mais qui pourrait s'avérer importante. Les techniques

complémentaires comprennent la chromatographie sur colonne à garnissage ou la chromatographie en phase gazeuse à faible résolution et la chromatographie sur colonne capillaire ou haute résolution. La chromatographie en phase liquide haute performance joue aussi un rôle important lors de la séparation précédant le dosage par CG-SM.

A. Nombre d'atomes de chlore sur les molécules

Chacune des six techniques CG-SM susmentionnées permettent de déterminer la masse moléculaire réelle et le nombre d'atomes de chlore dans le composé.

B. Exactitude de la formule

Seule la SMHR permet de déterminer correctement la formule moléculaire. Un pouvoir de résolution supérieur à 10 000 suffit à écarter facilement les composés dont la formule est différente de $C_{12}H_{8-n}O_2Cl_n$, à la condition qu'on ait déjà confirmé que la molécule contient réellement le nombre nécessaire d'atomes de chlore, en mesurant dans la masse des pics l'abondance relative des ions. La SMFR ne peut permettre de déterminer la formule moléculaire, ce qui n'est pas nécessaire, dans de nombreux cas, comme on le verra ci-après.

C. Présence d'un noyau de dibenzo-dioxine

Même si l'on utilise la SMHR avec un pouvoir de résolution assez élevé pour éliminer les interférences causées par les composés possédant le même nombre d'atomes de chlore, comme les méthoxy-chlorobiphényles et les éthers de chloro-benzylphényle, il existe encore plusieurs structures de même masse moléculaire, dont la présence est aussi plausible. Haas et Friesen (1979) ont signalé, par exemple, la présence d'un produit de type quinone obtenu par oxydation d'un métabolite du dihydroxytétrachloro-PCB. D'autres renseignements sont nécessaires dans ce cas, pour éliminer ces composés qui sont des faux positifs. A cet égard, la SMHR ne fait que rétrécir considérablement la gamme de faux positifs possibles, sans toutefois les éliminer. De nombreuses méthodes permettent d'obtenir les données SM supplémentaires qu'il faut pour confirmer avec le plus de certitude possible la présence d'une dibenzo-p-dioxine. Ces méthodes sont données ci-dessous, par ordre décroissant de probabilité de confirmation:

Technique	Caractéristiques
ONCI	L'action de l'anion sur l'oxygène produit des réactions spécifiques aux chlorodibenzodioxines qui donnent (M^+ - Cl+O) et deux anions benzoquinone correspondant chacun à la moitié de la molécule. Ces derniers renseignent sur le nombre d'atomes de chlore dans chaque cycle, tandis que l'importance relative de ces deux réactions renseignent sur l'identité des isomères.

SM-SM, perte de COCl	On peut suivre la fragmentation de l'ion moléculaire qui perd du COCl, ce qui permet d'identifier le noyau dibenzo-ρ-dioxine avec une grande spécificité.
IE, perte de COCl	Son abondance relative par rapport à celle de l'ion moléculaire permet d'identifier la présence d'un noyau de chlorodibenzo-ρ-dioxine. On peut éliminer les interférences connues, comme celles causées par les méthoxy-PCB. Certains isomères équivalents possibles de masse moléculaire identique peuvent se décomposer de la même façon.
SMHR	On peut éliminer les composés qui n'ont pas la masse moléculaire recherchée, à la condition que l'appareil fonctionne à un pouvoir de résolution d'au moins 8000.
IC d'ions positifs et IC d'ions négatifs	Les avantages de ces techniques sont relativement peu importants du point de vue de la caractérisation d'un noyau de dibenzo-ρ-dioxine à cause de l'absence de mécanismes de fragmentation spécifiques (sauf dans le cas de la ONCI, ci-dessus). Si on les combine à la SMFR, il n'y aura probablement pas d'ions fragmentaires présentant un rapport m/e et une abondance relative identiques à ceux des PCDD.

Evidemment, pour augmenter la probabilité de la confirmation, on peut utiliser deux ou plusieurs de ces techniques, par exemple SMHR-ONCI.

D. Identification des isomères

Le grand nombre d'isomères de position, particulièrement dans le cas des T_4CDD (22), élargit les possibilités des techniques actuelles de séparation, spécialement pour contrôler des échantillons environnementaux contaminés par divers autres composés organo-chlorés. Toutefois, dans de nombreux cas, il ne sera pas nécessaire de faire appel à une technique de séparation très poussée, car la plupart des isomères qui risquent de s'y trouver sont absents. Voici certaines des techniques disponibles actuellement ainsi que leurs caractéristiques:

Technique	Caractéristiques
CLPE	En utilisant les colonnes en phase normale et en phase inversée, on peut répartir les 22 isomères en 9 fractions ne contenant pas plus de quatre isomères chacun. Cette méthode pourrait séparer les isomères d'autres PCDD. Les risques de trouver des composés autres que les PCDD après l'analyse finale sont réduits de beaucoup.
CGHR	Aucune colonne à elle seule ne permet de séparer tous les isomères. Par contre, on réalise cette séparation si on combine deux ou trois colonnes à la condition qu'il y ait absence d'interférences constitués de produits autres que des PCDD. Sensibilité très supérieure à celle de la CGFR.
CGFR	Cette méthode est satisfaisante dans le cas du dosage d'un nombre limité de PCDD qu'on peut facilement séparer, dans un échantillon relativement bien nettoyé (par exemple, une préparation chimique) ou en combinaison avec une préparation par CLPE.
ONCI, NIAP	Les fragments de chlorobenzoquinone indiquent le nombre d'atomes de chlore sur chaque cycle. Dans le cas des T_4CDD, les isomères possédant deux atomes de chlore sur chaque cycle (13) peuvent être distingués des isomères où le chlore est distribué de façon inégale (9).

De nombreux facteurs, autres que la confirmation, entrent en jeu lors de la sélection d'une technique d'analyse particulière: sensibilité, coût ou disponibilité, vitesse d'analyse des échantillons, etc. C'est pourquoi, il est important de savoir que l'utilisation de plusieurs techniques donnent à peu près la même "qualité" d'analyse. Par exemple, il faut consacrer beaucoup d'effort et de temps au nettoyage relativement complexe à la séparation par CLPE, puis à l'analyse par CGFR/SMFR; cependant, cette méthode ne requiert qu'un faible investissement. Par contre, une méthode équivalente avec nettoyage simple, puis analyse par CGHR/SMHR peut donner une sensibilité élevée et convenir aux programmes d'analyses de routine, mais entraîne des investissements 10 fois plus élevés.

3.0 BIOANALYSE

On est actuellement en train de mettre au point trois méthodes de bioanalyse spécialement adaptées au dosage des PCDD: il s'agit de l'épreuve radio-immunologique (Albro et coll. 1979; McKinney et coll. 1981); de l'induction de l'aryl-hydrocarbure-hydroxylase (AHH) (Bradlaw et Casterline 1979); et de l'épreuve du récepteur cytosol (Hutzinger et coll. 1981). Chacune de ces méthodes constitue une méthode de contrôle des PCDD faisant appel aux propriétés biologiques/biochimiques de ces produits. Elles en sont encore au stade de l'élaboration, ne permettent pas de caractériser spécifiquement des PCDD, encore moins leurs isomères, et sont moins sensibles que les méthodes actuelles d'analyse chimique. Economiques et rapides, elles pourraient éventuellement servir pour le contrôle de nombreux échantillons. De plus, elles sont liées à l'aspect toxicologique du produit si on les compare aux méthodes purement chimiques.

3.1 EPREUVE RADIO-IMMUNOLOGIQUE

Cette méthode est fondée sur la réaction générale antigène-anticorps. La seule méthode mise au point avec les PCDD (Albro et coll. 1979; McKinney et coll. 1981) fait intervenir la réaction d'un anticorps de lapin à la 1-amino-3,7,8-T_3CDD couplée par une liaison adipamide à l'albumine de sérum de bovin. La 1-amino-3,7,8-T_3CDD est en réalité une 2,3,7,8-T_4CDD substituée par un groupement amino; il a fallu utiliser ce produit à cause de la non-réactivité de la 2,3,7,8-T_4CDD. On fait réagir l'anticorps de lapin avec la ^{125}I-2,3,7,8-T_4CDD et la 1-amino-3,7,8-T_3CDD, puis le titre par précipitation avec un anticorps de chèvre antiglobuline de lapin.

On avait prévu que cette méthode permettrait d'identifier avec certitude la 2,3,7,8-T_4CDD; cependant, elle ne possède, pour le moment, qu'une spécificité et une sensibilité moyennes. Sa spécificité semble être limitée à la famille des PCDD et des PCDF, même si la liste de produits chimiques antigènes qui donneraient la même réponse (réactions croisées[α]; Tableau 3-1) n'est en aucun cas complète.

Les PCDD et les PCDF présentent aussi d'importanes réactions croisées (selon le type de sérum) avec les T_3CDD, les P_5CDD et les T_4CDF (Tableau 3-2). Tous les congénères testés produisaient des réactions croisées, quoique McKinney et coll. (1981) aient indiqué que la pente de la courbe illustrant la vitesse de réaction variait suffisamment d'un congénère à l'autre pour permettre de les différencier. Etant donné le nombre limité de congénères étudiés, il est difficile de déterminer la spécificité réelle de la caractérisation. Selon McKinney et coll. (1981), le nettoyage chimique est insuffisant actuellement. La méthode ne permet

---

[α] Réaction d'un antigène avec un anticorps élaboré contre un autre antigène.

Tableau 3-1. Spécificité aux PCDD et aux PCDF de l'épreuve radio-immunologique (d'après Albro et coll. 1979).

Composé	Quantité maximale analysée	Réactivité (%)
3,4,3',4'-TCBP[α]	5 ng	6
2,6,2',6'-TCBP	200 ng	0
3,5,3',5'-TCBP	100 ng	0
3,4,5,3',4',5'-HCBP[α]	100 ng	0
2,4,5,2',4',5',-HCBP	100 ng	0
Aroclor 1254	1 µg	0
3,4,3',4'-TCBPE[α]	200 ng	0.1
DEHP[α]	100 µg	0
T_4DEHP	200 ng	0.1
Anthracène	100 ng	0
Acétate de α-tocophérol	200 ng	0
DDE	400 ng	0
9-Fluorénone	100 ng	0
2,7-dichlorofluorescéine	200 ng	0
P_5CP	10 µg	0
2,4,5-T (Commercial)	10 µg	37
Oléate de chlolestérol	100 µg	0

[α] TCBP, tétrachlorobiphényle; HCBP, hexachlorobiphényle; DEHP, phtalate de di(2-éthylhexyle); TCBPE, éther de tétrachlorobiphényle.

Tableau 3-2. Réactivité croisée aux PCDD et aux PCDF par rapport à celle de la 2,3,7,8-T_4CDD (d'après Albro et coll. 1979).

	Réactivité croisée (% de 2,3,7,8-T_4CDD)	
	Antisérum GC-5	Antisérum F-12
PCDD		
DD	4	1
2,3-D_2	44	16
2,7-D_2	56	20
2,8-D_2	52	17
2,3,7-T_3	73	77
1,2,3,4-T_4	20	1
2,3,7,8-T_4	100	100
1,2,3,7,8-P_5	99	97
1,2,4,7,8-P_5	76	36
1,2,3,4,7,8-H_6	99	9
1,2,3,6,7,8-H_6	99	9
O_8	100	8
PCDF		
DF	2.5	1
2,8-D_2	12	α
2,3,8-T_3	2	α
2,3,6,8-T_4	6	40
2,3,7,8-T_4	25	92
O_8	14	8
2,3,7,8-Br_4 β	α	46

α non complétée
β 2.3.7,8-tetrabromodibenzofurane

pas de déceler des quantités de beaucoup inférieures à 275 pg de T_4CDD sans faux négatifs; on peut toutefois déceler 100 pg de T_4CDD à un niveau de confiance de 95%. McKinney et coll. (1981) ont découvert qu'à 18 pg, ce qui est une limite de détection légèrement supérieure à celle des méthodes d'analyse actuelles, les résultats pouvaient comprendre 50-60% de faux positifs.

Presque chaque étape présente des problèmes (Tableau 3-3; McKinney et coll. 1981). Evidemment, la mise au point d'une technique nécessitera des recherches dans un domaine encore moins connu, celui de la production d'anticorps monoclonaux par fusion de cellules. Les sérums n'auraient donc plus la nature de polyglobuline des sérums actuels et l'on pourrait produire un anticorps plus spécifique et plus sensible vis-à-vis des homologues (et peut-être aussi des isomères); cependant le succès n'est pas garanti. A l'heure actuelle, on s'intéresse beaucoup au dosage d'isomères particuliers presents à des concentrations de l'ordre du pg, mais les épreuves radioimmunologiques ne constituent pas pour le moment une autre méthode de contrôle qui soit utilisable.

3.2 INDUCTION DE L'ARYL-HYDROCARBURE HYDROXYLASE (AHH)

La deuxième méthode d'analyse de la 2,3,7,8-T_4CDD et des composés du même type est fondée sur l'induction spécifique de l'activité de la AHH microsomale. On utilise une souche de cellules provenant d'un hépatome de rat dont l'activité basale en AHH est faible et qui peut être induite très facilement (Bradlaw et Casterline 1979). On détermine la quantité de AHH induite par dosage fluorimétrique du 3-hydroxybenzo (a)pyrène qui est le métabolite principal du benzo(a)pyrène (le substrat dans l'analyse enzymatique avec la AHH). On a illustré la sensibilité de cette méthode à la Figure 3-1; la dose efficace à 50% (DE_{50}) pour l'induction de la AHH est de 1.54 pmol.plaque^{-1} pour la 2,3,7,8-T_4CDD. Elle n'est cependant pas spécifique aux PCDD, mais on peut s'en servir pour évaluer la présence de tout composé aromatique halogéné qui présente une activité biologique (p. ex. inducteurs de la AHH). C'est à cette fin que la méthode de l'induction de la AHH a été employée pour contrôler des extraits d'aliments.

On a montré que plusieurs échantillons de gélatine contenaient des P_5CP et des impuretés apparentées à la PCDD, y compris la 1,2,3,6, 7,8- et la 1,2,3,7,8,9-H_6CDD et la 1,2,3,4,5,7,8-H_7CDD, ainsi que leurs isomères, vis-à-vis desquels réagit la AHH. L'épreuve de l'induction de la AHH par les échantillons de gélatine peut être ajustée à la teneur en 2,3,7,8-T_4CDD, de sorte qu'on obtienne une mesure relative de l'effet toxique possible. Le Tableau 3-4 donne les résultats obtenus pour la gélatine et illustre la corrélation qui existe entre la concentration des "PCDD toxiques" dans les échantillons et celle de leur "équivalent en 2,3,7,8-T_4CDD dans les épreuves biologiques". La relation entre les

Tableau 3-3. Problèmes que comporte la mise au point de l'épreuve radio-immunologique pour le dosage des T_4CDD (d'après McKinney et coll. 1981).

1.	Choix d'un dérivé de la PCDD
2.	Choix d'une méthode de couplage
3.	Choix d'une protéine porteuse
4.	Caractérisation de l'antigène
5.	Calendrier d'immunication
6.	Solubilisation des T_4CDD
7.	Sélection des anti-sérums
8.	Purification partielle des anticorps en vue d'améliorer la spécificité.
9.	Sélection d'un réactif approprié marqué au ^{125}I
10.	Elimination des risques d'adsorption non spécifique
11.	Confirmation et précision

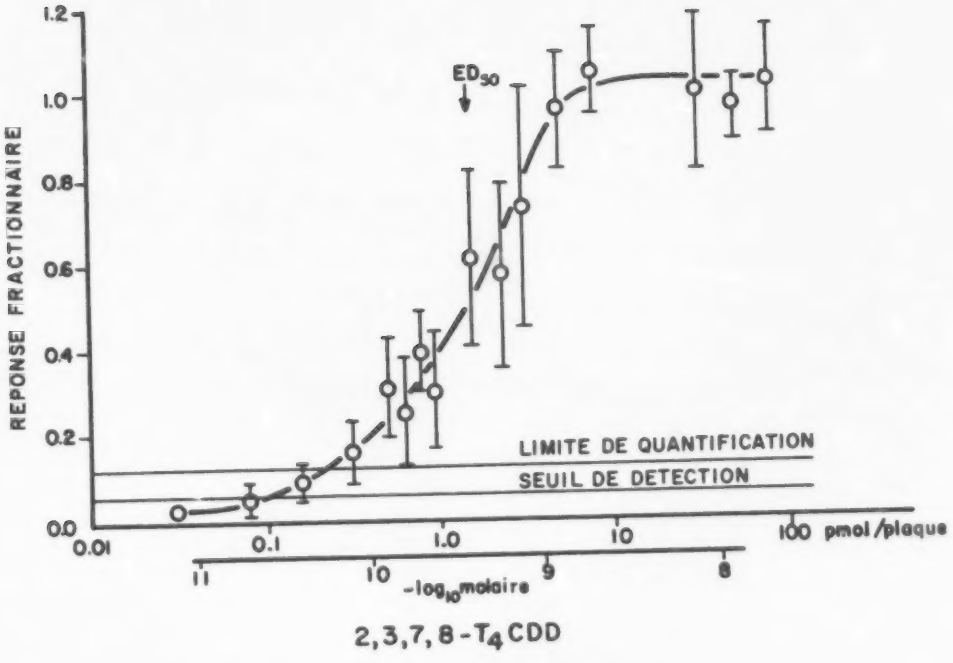


Figure 3-1. Courbe représentant la réponse en fonction de la dose pour l'induction de la AHH par la 2,3,7,8-T_4CDD dans le mélange DMSO-eau (d'après Bradlaw et Casterline 1979).

Tableau 3-4. Comparaison de la CG-CE et de l'induction de la AHH pour déceler la présence de PCDD toxiques dans la gélatine (d'après Bradlaw et Casterline 1979).

Echantillon de gélatine	CG-EC[α] PCDD totaux $\mu g.kg^{-1}$	CG-EC[α] PCDD toxiques[β] $\mu g.kg^{-1}$	Epreuves biologiques, équivalents en 2,3,7,8-T_4CDD $\mu g.kg^{-1}$
1	0.1	0.01	0
2	0	0	0
3	0.6	0.13	0.25
4	1.0	0.34	0.85
9	28	5.0	1.5
10	24	3.2	1.3
11	28.5	4.3	1.4
12	0.1	0.02	0
13	6.9	1.3	0.43
14	3.7	0.7	0.18
15	2.0	0.3	0.14

α D'après Firestone (1977a).

β 1,2,3,6,7,8-H_6CDD
1,2,3,7,8,9-H_6CDD
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD.

résultats de cette épreuve et la toxicité réelle des composés devra être confirmée. Les limites de détection, dans la mesure où elles font partie du contrôle, n'ont pas non plus été caractérisées convenablement.

3.3 RECEPTEUR CYTOSOL

Cette méthode (Hutzinger et coll. 1981b) s'appuie sur un tout autre aspect du processus d'induction enzymatique, soit l'affinité vis-à-vis d'un récepteur protéique cytosolique. Il s'agit de mesurer la quantité de ^{3}H-2,3,7,8-T_4CDD déplacée de la protéine cytosolique et à laquelle elle était fixée auparavant par des isomères particuliers, non marquées, comme la 2,3,7,8-T_4CDD ou encore par des mélanges, dont les PCDD et les PCDF. On a d'abord démontré l'utilité de cette épreuve biologique avec les cendres volantes. D'après les courbes d'étalonnage, la concentration efficace prévue provoquant le déplacement à 50% de la ^{3}H-2,3,7,8-T_4CDD (CE_{50}) était de 3.21 ng de 2,3,7,8-T_4CDD. Toutefois, dans le cas de cendres volantes, la CE_{50} était beaucoup plus faible, soit seulement 0.075 ng de 2,3,7,8-T_4CDD (Figure 3-2). En réalité, les cendres volantes étaient 45 fois plus efficaces. Par conséquent, les autres PCDD et PCDF qu'elles contenaient (Tableau 3-5) contribuaient aussi au déplacement de la ^{3}H-2,3,7,8-T_4CDD du cytosol protéique récepteur. L'efficacité 45 fois plus grande du mélange correspond à une toxicité 45 fois plus élevée, mais cette déduction reste à confirmer. On ne connaît pas la relation qui existe entre l'induction de la AHH et la toxicité; la liaison au cytosol n'est en fait qu'une étape initiale des mécanismes d'induction de la AHH (et des autres enzymes). On ne connaît pas non plus l'affinité relative des sites de liaison des différents congénères PCDD/PCDF.

Une fois mise au point, cette épreuve ne servira que de méthode relative de contrôle. Elle pourrait probablement servir au contrôle préalable en vue d'une identification et d'un contrôle plus poussé, mais elle est suffisamment non spécifique pour les PCDD et les PCDF et, comme l'induction de la AHH, elle permet de déceler la présence de n'importe quel hydrocarbure aromatique biologiquement actif. De plus, vu sa faible sensibilité qui n'est que de 100-200 pg, cette méthode ne se prête pas au contrôle de nombreuses matrices biologiques lorsqu'on exige un seuil de détection de 1-10 pg.

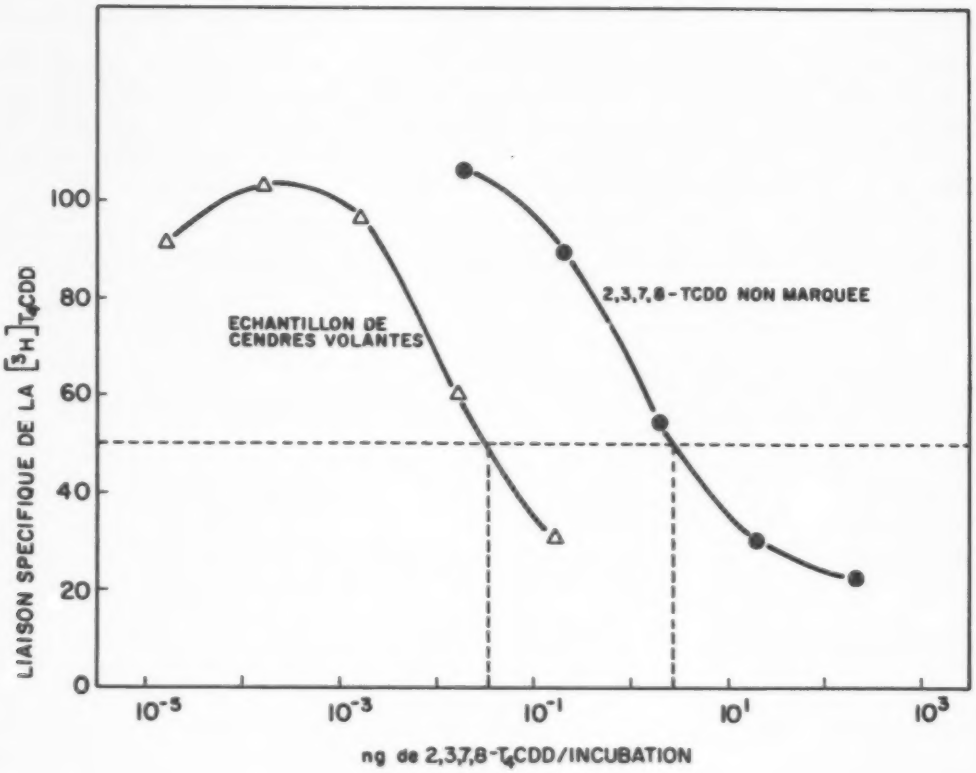


Figure 3-2. Efficacité relative de la liaison compétitive de la 2,3,7,8-T_4CDD et d'un mélange de PCDD/PCDF dans des cendres volantes (d'après Hutzinger et coll. 1981b).

Tableau 3-5. Résumé des quantités des PCDD et de PCDF dans un extrait de cendres volantes (d'après Hutzinger et coll. 1981b).

	Estimation des concentrations			
	PCDD		PCDF	
PCDD	$ng.m^{-3}$	ng/échantillon	$ng.m^{-3}$	ng/échantillon
T_4CD	130	390	280	840
P_5CDD	730	2190	600	1800
H_6CDD	1130	3390	1200	3600
H_7CDD	1390	4170	1260	3780
O_8CDD	780	2340	300	900
Total	4160	12480	3640	10920

4.0 CRITERES DE SECURITE AU LABORATOIRE

Il n'existe aucun règlement précis sur les mesures de sécurité à prendre dans les laboratoires où l'on trouve des PCDD/PCDF. Des mesures informelles, émises par la Dow Chemical Company, circulent depuis 1964 environ. Il est donc nécessaire d'entreprendre une étude officielle sur la sécurité au laboratoire et de formuler des normes pour protéger les chercheurs qui utilisent des PCDD/PCDF, ainsi que leurs collègues travaillant à proximité. Il n'existe au Canada qu'un seul laboratoire pour produits dangereux, même si des analyses liées aux PCDD/PCDF sont effectuées depuis maintenant 10 ans. Plusieurs autres laboratoires en sont à diverses étapes de leur transformation, mais ces changements sont fondés sur des besoins bien particuliers.

La sécurité, même si elle ne fait pas partie du mandat du Comité, revêt une importance suffisante pour qu'on cite en exemple les principaux critères qui ont servi à l'aménagement du laboratoire pour produits dangereux du ministère de l'Environnement de l'Ontario. Ces critères sont tirés d'une description plus détaillée du laboratoire (Annexe VII). Il faut les étudier à la lumière des méthodes élaborées par le CNRC (1981) et des mesures informelles établies dans d'autres laboratoires (p. ex. Dow Chemicals). L'application de ces mesures de sécurité ne constitue pas une garantie contre les risques de contamination accidentelle ou imprévue. C'est pourquoi il faut toujours faire preuve de prudence.

4.1 CONCEPTION DU LABORATOIRE

4.1.1 ACCES RESTREINT

(1) Isoler le laboratoire des autres pièces à l'aide de portes fermant à clef;

(2) Afficher des écriteaux portant des avertissements comme "Produits dangereux - Personnes autorisées";

(3) Limiter l'accès au laboratoire en s'assurant que seuls les cadres disposent d'une clef.

4.1.2 DISPOSITION

(1) Diviser la surface du laboratoire en trois parties au moins, ce qui permettra de séparer les zones de produits très dangereux des autres, de la façon suivante:

(a) zone pour préparation des échantillons, lavage de la verrerie, entreposage des produits chimiques etc. (risque peu élevé);

(b) zone voisine (danger moyen) pour analyses chromatographiques et préparation préliminaires des échantillons (risque moyen);
(c) zone abritant tous les appareils d'analyse et réservée à la manipulation de tous les extraits concentrés d'échantillons et des étalons (zone à risque élevé);

(2) Séparer les trois zones les unes des autres par des portes et s'assurer que l'aération se fait de la zone à risque peu élevé vers la zone à risque élevé;

(3) Ne pas rassembler la verrerie provenant des différentes zones.

4.1.3 AERATION

(1) La vitesse linéaire moyenne de l'air dans les hottes à la hauteur de l'ouverture face au technicien doit être d'au moins 150 $pi.min^{-1}$;

(2) Toutes les sorties des appareils d'analyse doivent être reliées directement aux filtres décrits en (6), grâce à des conduites en acier inoxydable;

(3) L'aération de la boîte à gants (le cas échéant) doit se faire à l'aide d'une conduite en acier inoxydable reliée directement aux filtres décrits en (6);

(4) La boîte à gants doit être étanche et sa pression interne doit être inférieure à la pression ambiante;

(5) Tous les autres types d'échappement (par ex. hottes suspendues doivent être reliés aux filtres décrits en (6) par l'intermédiaire de conduites en acier inoxydable;

(6) Tous les échappements provenant de conduites d'aération en acier inoxydable citées ci-haut (p. ex. ceux des hottes, des appareils, des boîtes à gants ou des hottes suspendues) doivent passer dans un filtre très efficace pour particules en suspension et dans un filtre à absorption sur carbone;

(7) Ces deux types de filtres devront être d'un type facile à remplacer et à nettoyer, sans risque d'exposition des employés ni de contamination de l'environnement (p. ex. sac filtrant);

(8) Vérifier régulièrement ces filtres pour déterminer le taux auquel ils perdent leur pouvoir d'absorption.

4.1.4 SERVICES FOURNIS AU LABORATOIRE

(1) Protéger les tuyaux à vide à l'aide de pièges pour éviter que des contaminants dangereux n'entrent dans le réseau central d'alimentation d'eau;

(2) Les tuyaux de distribution de l'eau devraient être munis des pièges à absorption sur carbone si l'on prévoit y rejeter des substances dangereuses;

(3) Les filtres (pour particules en suspension ou par absorption sur carbone), les appareils d'analyse et l'éclairage doivent être reliés à un système d'alimentation d'urgence;

(4) Les tuyaux d'alimentation en gaz doivent être installés de manière qu'on puisse remplacer les bouteilles sans entrer dans le laboratoire.

4.2 TECHNIQUES DE LABORATOIRE

4.2.1 MANIPULATION DES ETALONS

(1) Un stock complet de solutions et de cristaux étalons doit être disponible en tout temps;

(2) La concentration des solutions étalons ne doit pas dépasser 100 $ng.\mu L^{-1}$ et leur quantité ne doit pas dépasser 10 mL;

(3) La concentration des étalons utilisés pour l'analyse doit être de l'ordre de $pg.\mu L^{-1}$;

(4) Conserver toutes les solutions étalons dans des flacons ou des fioles ambrées, dans un congélateur verrouillé;

(5) Ne jamais synthétiser ni manipuler des isomères dans la zone où l'on dose des ultra-traces afin d'éviter tout risque de contamination du lieu de travail et de la verrerie.

4.2.2 MANIPULATION DES ECHANTILLONS

(1) Conserver les extraits d'échantillons concentrés dans des flacons Reacti-vials Pierce, au congélateur jusqu'à l'analyse;

(2) Si on prévoit une période d'entreposage plus longue, mettre les échantillons dans des ampoules fermées hermétiquement et étiquetées et les mettre au congélateur.

.2.3 TRANSPORT INTERLABORATOIRE

2.3.1 A l'intérieur de l'immeuble

(1) Transporter les échantillons dans des flacons Reactivials Pierce destinés au transport et les placer dans un contenant en plastique fermé hermétiquement;

(2) L'extérieur du contenant en plastique doit porter la mention "Danger-produit chimique dangereux";

(3) Seul les personnes autorisées peuvent transporter les échantillons d'un laboratoire à l'autre, à l'intérieur du complexe de laboratoires.

2.3.2 Expédition à l'extérieur

(1) Mettre les extraits d'échantillons et les solutions étalons dans des contenants possédant une durabilité maximum en cours de transport;

(2) Rembourrer suffisamment la boîte renfermant les contenants, les fermer hermétiquement et les étiqueter "Fragile-produits chimiques dangereux";

(3) Une lettre doit accompagner les produits pour signaler au porteur les risques qu'entraîne le transport du colis.

2.4 ENTRETIEN

(1) Aucun employé affecté à l'entretien ne doit être autorisé à entrer dans un laboratoire où l'on utilise des produits chimiques dangereux;

(2) Prévoir une heure à laquelle le personnel d'entretien peut passer une vadrouille humide sur le sol. Retirer alors les étalons et les échantillons de cette zone du laboratoire;

(3) Une personne autorisée doit aussi accompagner le personnel d'entretien;

(4) Jeter les déchets de papier dans des sacs noirs, fermés hermétiquement et les incinérer à haute température (1200°);

(5) Mettre dans des sacs le matériel jetable ayant servi au dosage des PCDD/PCDF (p. ex. pipettes jetables, gants chirurgicaux, etc.) fermer hermétiquement et faire transporter par des personnes affectées au laboratoire, dans un endroit où ils seront entreposés sous clé jusqu'à ce qu'ils soient incinérés à haute température.

4.2.5 ELIMINATION DES SOLVANTS

(1) Les solvants usés doivent être envoyés à l'incinération par des personnes autorisées.

S'il est impossible d'incinérer les solvants à haute température, les irradier aux UV en présence d'un donneur hydrogène. Ce procédé permet de décomposer les PCDD (Crosby et coll. 1971). Doser la teneur en PCDD des déchets irradiés, puis les éliminer normalement.

4.2.6 DECONTAMINATION

Toutes les nuits, irradier aux UV l'intérieur des hottes et les autres surfaces contaminées.

4.2.7 SECURITE DU PERSONNEL

(1) Prévoir un programme de surveillance médicale qui sera appliqué aux personnes avant qu'elles ne commencent à travailler dans les zones de contaminants dangereux;

(2) Ce programme devrait comprendre l'examen médical habituel (radiographie pulmonaire, cardiogramme, etc.) mais devrait insister de façon particulière sur l'analyse du sérum;

(3) L'analyse du sérum devrait comprendre tests de la fonction hépatique et rénale, contrôle des lipides, glycémie à jeun et dosage de la gamma-glutamyl-transpeptidase (GGT);

(4) Les femmes enceintes, celles qui prévoient le devenir ou celles qui allaitent doivent avoir un accès limité au laboratoire et ne doivent pas être autorisées à entrer dans les zones où l'on dose les PCDD;

(5) Tout le personnel doit porter obligatoirement des sarraux de type chirurgical, des gants chirurgicaux jetables et des lunettes de sécurité. Il ne faut pas porter ces vêtements à l'extérieur du laboratoire.

(6) Faire nettoyer les sarraux à l'extérieur, de façon à ne pas contaminer les personnes chargées de ce nettoyage;

(7) Jeter les sarraux très contaminés avec la verrerie et les produits chimiques contaminés; ne pas les envoyer au nettoyage;

(8) Toujours manipuler les échantillons et les étalons concentrés sous la hotte ou dans une boîte à gants;

(9) Transférer tous les liquides à l'aide d'un seringue ou d'un dispositif mécanique pour prélèvement avec une pipette. Ne jamais pipetter avec la bouche;

(10) Il est interdit de manger, de boire, de fumer ou d'entreposer des aliments dans le laboratoire.

4.2.8 MESURES D'URGENCE

(1) Les employés du laboratoire doivent trouver le moyen terme entre leur propre sécurité et les risques de contamination. Dans les cas d'urgence majeure, alerter tout le personnel se trouvant au voisinage de l'endroit où s'est produit l'accident, et avertir l'agent de sécurité. Ce dernier devra connaître la façon de procéder dans le cas d'accidents relatifs aux PCDD. S'il y a eu contact avec la peau, retirer tous les vêtements contaminés et laver à fond toutes les parties atteintes.

(2) Si un accident se produit dans la hotte, baisser la vitre pour faire augmenter la vitesse de l'air et ainsi diminuer l'étendue de la contamination;

(3) Si possible, absorber le produit répandu, en le recouvrant doucement de carbone. Traiter ensuite ce carbone comme un déchet très contaminé;

(4) Attendre environ 30 minutes pour laisser aux aérosols le temps de se déposer, avant d'entrer au laboratoire;

(5) Pour le nettoyage, les employés devront porter des vêtements protecteurs appropriés. Tous les vêtements contaminés devront être éliminés comme des déchets très contaminés.

ANNEXES

ANNEXES I.0

TABLEAUX RESUMANT LES METHODES QUI ONT ETE ETUDIEES POUR L'ANALYSE DE MATRICES BIOLOGIQUES ET ENVIRONNEMENTALES

Tableau I.1.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Detection $ng.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich. $ng.kg^{-1}$	N	% de rec. (plage)	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Norstrom et coll. (1981) Voir aussi Annexe IV Il s'agit d'une combinaison de plusieurs procédés comprenant l'extraction neutre et le nettoyage acide de la fraction lipidique provenant de la séparation sur colonne de Florisil. PCB et DDE éliminés sur Florisil et alumine. Précision fiable des résultats aux concentrations faibles (1-5 $ng.kg^{-1}$), variable Permet de différencier les homologues Cote = 3	Oeufs de goélands, 100 g	Ensemble des homog. triturés avec Na_2SO_4, mis sur col. avec 800 mL d'hex.	-résidu de lipides mélangé avec Florisil, mis sur col.; EL avec 20 mL de H_2O/CH_3CN à 5% -Part. L/L avec hex.: CH_2Cl_2 -conc. hex à 2-3 mL -El par chrom. sur col. Florisil 1. hex. 2. éther éthyl. 5%: hex. 3. " " 4. " 25% 5. " 25% -chro. sur micro col. alumine EL -fraction 4 provenant de col. Florisil passée sur 2e col. alumine -fraction 5 passée sur col. acide/gel de silice puis sur col. alumine	-CGHR/SMFR-SIM, HewP 5992 -col. cap. en quartz, 25 m x 0.2 mm d.i. recouverte de silicone méthylée -observation des pics à m/e 320, 322, 324 (259, 194 si possible)	2,3,7,8-T_4CDD 3		-indice élevé de rét. de rés. (>10,000) sur 3 col. CGHR -vérifier pics à plusieurs m/e -réc. d'échant. enrich., 1-5 ng/100 g d'oeufs -élimination des interférence sur col. Florisil et alumine	1,2,3,4-T_4CDD 10 50 " 2,3,7,8-T_4CDD 10 50	2 2 2 1	85 (84-86) 90 (80-100) 66.5 (66-67) 94		

Tableau I-2.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	% réc.	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
						ng.kg^{-1}	ng.kg^{-1}		ng.kg^{-1}				
T_4CDD	Tosine (1981); Annexe V) Excellente méthode, mais limitée au contrôle Permet de différencier les homologues (jusqu'à vérification de tous les tétra-isomères) Cote : 3	Poisson, 10 g	HCl Conc. 200 pg ^{13}C-2,3,7,8-T_4CDD, agiter 2 x hex.	1) chrom. sur col. alumine, 20% H_2SO_4 /silice, en 3 étapes 2) chrom. sur col. alumine, $AgNO_3$/ silice en 2 étapes CLPE PI (Spherisorb ODS, 5 µm) fraction 2,3, 7,8-T_4CDD	CG/SM, HewP 5992 Mis 25 m sp-2100 WCOT m/e 320, 322, 324, 332 S:B, 2.5:1 ou plus	2,3,7,8-T_4CDD 10	>10	-Temps de rét. CG/SM -bon rapport des ions 320/322/ 324 -Etalon interne au ^{13}C -Bon temps de rét. sur 2 col. cap.	2,3,7, 8-T_4CDD 20 100 1,2,3, 4-T_4CDD 100	6 6 9	92 87 77	4 15 17	
	Méthode convenant à l'eau seulement, permet de différencier les homologues	Eau (brute, traitée) 1 L	Avec pentane	Contrôle par CG/CE Nettoyage comme susmentionné, avec CLPE-PI, selon les besoins	Comme ci-dessus	2,3,7,8-T_4CDD 1		Comme ci-dessus	1,2,3, 4-T_4CDD 4 8	5 5	104 103	8 4	

Tableau I-3.

Composés	Référence et cote	METHODE;ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	% réc.	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Harless et coll. (1980) Contrôle et confirmation combinés; ^{37}Cl-T_4CDD comme étalon interne pour chaque analyse; pour contrôler la qualité, addition à l'insu de l'analyste d'échantillons spécieux aux échantillons normaux. SM Varian 311A réglé avec précision à l'aide de perfluorokérosène, ^{37}Cl-T_4CDD pur à 98% et T_4CDD. Les échantillons spécieux de contrôle de la qualité enrichis de 1 à 1250 pg de T_4CDD présentaient une précision moyenne de 23%. Pour les dosages quotidiens de 2-10 pg de T_4CDD, la précision de la CG-SMHR était de 20%. On a réduit au minimum les interférences dues aux PCB par nettoyage, passage sur CG cap., analyse sur SMHR réglé avec précision et à l'aide des données de sélection d'ions multiples obtenues avec ^{37}Cl-T_4CDD, avec correction mathématique. Permet de différencier les homologues Cote : 2	Tissu maigre de poisson Lait 10-20 g	- Homog. + 5-10 ng ^{37}Cl-2,3,7,8-T_4CDD + 2 mL EtOH + 40 mL KOH à 45%	Lavage - 25 mL de KOH 1N - 4 x 50 mL H_2SO_4 - 25 mL H_2O	GC/SMHR-MIS x 0.25 ppt col. cap. en verre 30 m SE-30 WCOT	T_4CDD Lait 0.1-0.5	Taux de réc. des T_4CDD ajustés en fonction du ^{37}Cl-T_4CDD	-Temps de rét. CG -bon rapport Cl m/e 320/322 -bonne réponse CG pour MIS de le T_4CDD et ^{37}Cl-T_4CDD m/e 320/322/328 -bonne réponse pour injection simultanée de l'échant. enrichi à la T_4CDD et à la ^{37}Cl-T_4CDD -réponse plus grande que S:B de 2.5:1	Lait 2.5 ng ^{37}Cl-T_4CDD 0-50 pg T_4CDD Poisson 5 ou 10 ng ^{37}Cl T_4CDD 0-1250 pg T_4CDD	13 13 12 11	50-100 --- 50-100+ ---		Programme d'assurance de la qualité
		Tissu adipeux 10-20 g	Reflux 2.5 h. Rincer avec 10 mL EtOH Rincer avec 20 mL hex. Ext. 4 x 25 mL hex Combiner les ext.	neut.- poud. Na_2Co_3 séc. - Na_2CO_3 anhy. conc. jusqu'à 3 mL 1) chrom. col. alumine EL 1. 6 mL CH_2Cl_2 (jeter) 2. 4 mL CH_2Cl_2	-m/e 320, 322 et 328 -rapport S:B 2.5:1 ou plus								
		Sols, sédiments 10-20 g	Enrich. + 15 mL H_2O Ext. sous reflux comme ci-dessus Enrich. reflux comme ci-dessus										
		Eau 1 kg	Filtrer, rincer 2 x 10 mL EtOH et 20 mL hex. - combiner Enrich. Ext. 3 x avec 100 mL CH_2Cl_2 - combiner séc. sur col. Snyder + 100 mL hex.	Séc. par évap. sur col. Snyder redis. dans 3 mL hex. 2) Chrom. col. alumine comme ci-haut séc. par évap. + 2 mL benz. - conc. jusqu'à 100 µL puis à 60 µL sous N_2	comme ci-dessus	1-7	comme ci-dessus						
		poisson à teneur élevée en O/C, 15 g	+ 150 g Na_2SO_4 anhy. homog. + 50 g glace sèche en poud. Enrich. 10 ng ^{37}Cl-T_4CDD, diluer jusqu'à 150 mL avec acétonitrile, agiter 2 h dans 30 g Na_2SO_4 anhy.	Part. L/L à l'hex. sat. en acétinitrile puis à l'acétonitrile sat. en hex. conc. jusqu'à 10 mL par évap. sur col. Snyder 1) Chrom. sur col. Florisil EL 1. 100 mL CH_2Cl_2: hex. (1:1) 2. 100 mL CH_2Cl_2 25%: hex. - conc. jusqu'à 3 mL dis. ds. 100 mL hex. 2) Chrom. sur col. alumine EL 1. 6 ml CH_2Cl_2, jeter 2. 4 mL CH_2Cl_2 + 2 mL benz. - conc. jusqu'à 100 µL puis à 60 µL N_2									

Tableau I-4.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $ng.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich. $\mu g.kg^{-1}$	N	% réc.	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Fanelli et coll. (1980) Méthode d'analyse des tissus de lapins (341) provenant de la région de Seveso. De 1 à 64 $ng.g^{-1}$ -l'interférence de m/e 328 empêche d'utiliser ^{37}Cl-T_4CDD comme étalon interne -sur 1000 échantillons analysés, 5% présentent des interférences - colonne acide préférée au lavage -précision et sensibilité inconnues pour concentrations inférieures à 250 $ng.kg^{-1}$ Permet de différencier les homologues Cote = 4	Tissu hépatique adipeux 10 g	Reflux avec 20 mL EtOH et 20 mL NaOH 10 N pendant 1 h	-part. L/L 2 x 20 mL hex. -chrom. col. EL + H_2SO_4 -chrom. col. alumine 1. EL jeter CCl_4 2. EL avec CH_2Cl_2 -évap. CH_2Cl_2 -dis. résidus ds. diéthylène dioxane	-SMCG, LKB2091 2m. col. OV-1, 3% sur chromosorb Q -m/e 320, 322 -5:8; 3:1 à 322 rés. 400	250		-temps de rét. CG -m/e 320, 322 -échant. dopés ds chaque lot d'analyse	T_4CDD 0.25 1.0 2.0 4.0	?	88.5	±5.3	

Tableau I-5.

Composés	Référence et cote	METHODE: ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD H_6CDD H_7CDD O_8CDD O_8CDF	Ryan et Pilon (1980) Il s'agit d'une méthode combinant des procédés qui ont été publiés et la CLHP en phase inversée. Son application aux résidus en concentration de l'ordre de 0.1 à 2 ppt devra être éprouvée Permet de différencier les homologues Cote = 3	Foie de poisson 10 g Copeaux de bois 10 g	$CHCl_3$, MeOH et H_2O -faire tremper 1 h dans H_2O ext. - 2 x $CHCl_3$	-séc. $CHCl_3$ -évap., ajouter hex. -lav. H_2SO_4 -chrom. sur col. Florisil CLPE jusqu'aux fractions: 1. T_4CDD 2. H_6CDD 3. H_7CDD 4. O_8CDD 5. O_8CDF	-Sonde directe CG/SM rés. 5-10,000 m/e 321.89 389.82 423.78 459.73 443.74 -S:B, 3:1	25		SMHR, rés. 10,000 -fraction CLPE -CG cap.	100 T_4CDD H_6CDD O_8CDD	5 5 4	102 101 94	±13.8 ±14.5 ±26.9	

Tableau I-6.

Composés	Référence et cote	METHODE: ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich. $\mu g.kg^{-1}$	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Tiernan et coll. (1980) Van Ness et coll. (1980) Les résultats sur la récupération s'appliquent à des échantillons individuels d'origine différente. Données sur récupération et études conjointes insuffisantes. Précision et sensibilité inadéquates. Permet de différencier les homologues Cote = 3	Déchets industriels 2 g	Aj. ^{37}Cl-T_4CDD; puis aj. 2,3,7,8-T_4CDD à un des échant. et mél. avec de l'éther de pét.	-lav. éther de pét. avec H_2O, KOH, H_2O, H_2SO_4, H_2O -séc. éther de pét. -chrom. micro-col. alumine EL 1) avec 3% CH_2Cl_2 ds. l'hex. EL 2) avec 20-50% CH_2Cl_2 ds. l'hex. par fractions. -remplacer hex. par benz.	-CG-SMFR avec 3. OV-7 sur chromosorb Q m/e 320, 322 -CG-SMHR 3% dexsil 300 sur Supelcoport m/e 319.8966 321.8936 325.8805 327.8846	1 ppb pour CG-SMFR: 100 ppt par CG-SMHR;		-CG-SMHR -réc. en fonction de ^{37}Cl-2,3,7,8-T_4CDD	1.11 0.93 0.96 1.21 1.09 1.09 1.23 1.29 1.19 0.67	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	70 98 64 40 61 69 86 88 78 86		

Tableau 1-7.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage ng.kg^{-1}	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Langhorst et Shadoff (1980) Rapport complet qui décrit une technique complexe permettant d'éliminer le DDE, les PCB, les éthers de chloro-benzylphényle, les hydrocarbures aliphatiques et les sulfures. Traitement statistique des données. Excellente base pour étude conjointe, et évaluation. Méthode appliquée à d'autres types d'échantillons Permet de différencier les isomères Cote : 2	Lait maternel 30 g	-Agiter 1 h; + 200 mL HCl conc. + 5 ng ^{13}C-2,3,7,8-T_4CDD + 1 ng ^{13}C-O_8CDD -aj. 100 mL hex., agiter 20 h décanter hex. -ré-ext. 70 mL hex. 2 h	Chrom. col. sur couches multiples (acide, alcaline, gel de silice) -Chrom. col. alumine en deux étapes $AgNO_3$ -CLPE-PI Zorbax ODS; 4 fractions: 1. 2,3,7,8-T_4CDD 2. autres T_4CDD 3. H_6CDD 4. H_7CDD O_8CDD -LPE sur Zorbax de ci-haut - 2 fractions a) 2,3,7,8-T_4CDD b) autres T_4CDD	-CG-Kratos SM-30, MID IE: 0.6% OV-17/0.4% poly S-179 sur W-AW pour chrom. spécialement act., gran. 80/100 m/e: 320,322,335 388,390,396 397,422,424 458,460,472	2,3,7,8-T_4CDD 0.3 ±0.3 iso-T_4CDD 0.2 ±0.1 H_6CDD 0.3 ±0.1 H_7CDD 0.4 ±0.2 O_8CDD 2 ±4	0.8 - 1.9 2.4 15	-Etalons internes au ^{13}C -Nettoyage poussé -Séparation par CLPI, CLPE, CGL -SMHR, IE, MID	2,3,7,8-T_4CDD 2.6 H_6CDD 13 H_7CDD 13 O_8CDD 53	8 8 8 8	25 65 47 45	7 13 17 8	

Tableau I-8.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Chess et Gross (1980) Cette publication fait état d'un évaluation de l'analyse par DP/SRM de le décomposition métastable comme contrôle rapide des T_4CDD. Comparaison des résultats avec ceux obtenus par CG/SMHR. Les auteurs concluent que la DP/SRM est aussi spécifique mais moins précise que la CG/SMHR. La méthode convient au contrôle rapide d'extraits d'échantillons purifiés et à la confirmation des résultats d'autres méthodes. Les trois techniques d'extraction étudiées ont donné des résultats comparables. Pour la CG/SMHR, la précision était de 10%, alors qu'elle était de 20% pour la DP/SRM. Cote = 4	Sol 1 ng	1. Aj. 2.0-2.5 ng ^{37}Cl-T_4CDD NH_4Cl + acét.:hex. (1:1) -mél. 15 min -décanter et combiner acét./hex. 2. Répéter, cette fois avec ext. ultrasonique 2 x 30 min 3. Répéter, cette fois au Soxhlet, 24 h avec benz.	-laver avec acét..: hex.: KOH; H_2O; H_2SO_4 conc.; H_2O; neut. avec Na_2CO_3 solide -séc. hex. au Na_2CO_3 -chrom. col. alumine EL 1. CCl_4 2. CH_2Cl_2 Remplacer EL par iso-octane	A. -Kratos SM-50, rés. 2000, m/e 207; cherche signaux métastables 320^+ -257^+ 322^+ -259^+ (-Co^{35} Cl) B. CG/SM-50, rés. 10,000 0.6% OV-17+ 0.4% poly-S 179 sur W-AW de gran. 80/100 m/e 321.9836	DP/SRM 50 pg S:B, 8:1 pour échant. de 10 g 5 ppt S:B de 2.5:1							

Tableau I-9.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Mitchum et coll. (1980) Méthode de contrôle des T_4CDD, nettoyage poussé, la nouvelle approche de dosage semi-quantitatif par SM/NIAP devra être confirmée et éprouvée de façon plus approfondie Permet de différencier les homologues Cote = 4	Oeufs Foie Muscles Poisson 50 g	-200 mL H_2O, homog. -aj. 100 mL EtOH ± 50 ng ^{13}C-T_4CDD, et mél. 1 h -aj. 75 mL sol. NaCl ± 50 mL sol. chaude KOH, H_2O et mél. 15 min -aj. encore 50 mL sol. chaude KOH, H_2O, et mél. 15 min -4 x 100 mL hex.	-400 mL hex. lavés avec 10% NaCl dans H_2O, et 4 x 100 mL H_2O, puis passés ds col. à Na_2SO_4 anhy. -chrom. col. mousse/charbon EL 1. hex., jeter 2. benz./acétate d'éthyle, jeter 3. tol. EL 3. remplacer tol. par 25 µL $CHCl_3$ -CLPE sur gel de silice, fraction de T_4CDD recueillie -CLPE-PI, fraction de T_4CDD recueillie et séc. par évap. -Résidu dis. ds hex. conc. jusqu'à 10 µL	-CG/CE, 5 m x 4 mm d.i. 3% OV-101, Anakrom Q de gran. 80/40 -CG/SM/NIAP col cap. Extranuclear Labs Inc. Supelcoport 20 m SP-2100 SCOT SIM à injecteur en verre m/e 176 et 182 0.5 u.m.a. T_4CDD et ^{13}C-T_4CDD S:B, 2:1	10 pg		-spécialité du nettoyage -CG col. cap. -SM/NIAP -ions négatifs m/e 176, 182	^{13}C-T_4CDD		5-50		

Tableau I-10.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
Méthoxybiphényles	Phillipson et Puma (1980) Version modifiée de la méthode décrite par Firestone et coll. (1979), Baughman et Meselson (1973) pour le contrôle des D_2-, T_3- et T_4CDD. L'aspect le plus important de cette publication réside dans l'identification des chloro-méthoxybiphényles contaminant des poissons et risquant de causer des interférences lors du dosage des PCDD Méthodes de contrôle des homologues Absence de données sur la confirmation Cote = 5	Poisson 20 g	EtOH - KOH	-part. L/L 4 x -part. L/L H_2SO_4 conc. -chrom. col. alumine EL 1. 12 mL CCl_4 5% (v/v)/hex., jeter 2. 5 mL CH_2Cl_2 -chrom. Florisil EL 1. 10 mL CH_2Cl_2 2% (v/v)/hex. jeter 2. 15 mL CH_2Cl_2 -Remplacer par hex. conc. à 1 mL ou 50 µL	-CG/SM, Finn. 1015 S/L, 1% OV-101, chromosorb W-HP, 1.8 m x 2 mm d.i. m/e 33-500 balayage complet -CG/SMHR, Varian MAT CH-5 DF, 0.9 m x 2 mm. d.i., 3% SP-2100 sur Supelcoport								

Tableau I-11.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Cavallaro et coll. (1980b) Permettrait de différencier l'isomère 2,3,7,8-T_4CDD mais méthode non confirmée. Problèmes soulevés par l'utilisation de KOH pour la saponification. Récupération plus efficace si enrichissement à 1 ng.kg^{-1} Cote = 4	Légumes (divers) 0.5-1 kg	-Homog. 400 mL H_2O + 40 g KOH 1 h 100°C -hex.:acét.: MeOH (3:1:1) agiter 30 min -filtrer sur Na_2SO_4 (anhy.). conc. jusqu'à 5 mL -combiner avec 10 mL d'éther de pét. 40/60°	-Couches multiples: gel de silice 70/230 célite 545/ H_2SO_4 -Florisil de gran. 60/100 EL 1. lav. avec 40 mL CH_2Cl_2 à 1% 2. 50 mL CH_2Cl_2 évap. sous N_2 4 x 2 mL hex. -chrom. col. alumine alcaline Woelm EL 1. 20 mL CCl_4 20% 2. 10 mL CH_2Cl_2 50%/pentane séc. puis dis. ds 30-50 µL isooctane	CGSM Finn. 3200 25 à 50 m OV-101, OV- 7 m/e 320,322, 324 S:B, 2.5:1	0.5-1 seuil 10-50		-Rapport m/e prévu 70-100-49; à 320, 322,324 frag. CGHR	2,3,7, T_4CDD 1 0.5	11 x 10 11 x 10	66-79 46-64	±0.103 à ±0.167 17 à 25% ±0.333 à ±0.082 14 à 25%	

Tableau I-12.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
						ng.kg^{-1}			ng.kg^{-1}				
PCDD PCDF	Firestone et coll. (1979) Version modifiée d'une méthode antérieurement décrite par Firestone (1977a) Permet de différencier les homologues, méthode de contrôle des dioxines et furanes supérieurs. Cote : 3	Lait de bovin Sang Excréments Gras 20 g	+ 40% KOH + EtOH, agiter 1.5-2 h	1) part. L/L 4 x hex. 2) lav. avec: KOH 1N, H_2SO_4 conc.; H_2O; Na_2CO_3 3) chrom. sur alumine act. neut. EL 1. 20% CCl_4 dans hex. jeter 2. CH_2Cl_2 4) chrom. sur col. Florisil EL 1. hex., jeter 2. CH_2Cl_2	CGL/CE, 1,2% Silar 10C sur chromosorb W-HP 2 m x 0.4 cm d.i.	Lait, Sang H_6CDD 2 H_7CDD 4 O_8CDD 8 Gras H_6CDD 10 H_7CDD 20 O_8CDD 40		CG/NCI/SM Finn. 3300F SM, 9500 CG, 3% SP-2100 sur Supelcoport. NCI - méthane balayage 230 - 480 u.m.a. et m-19.	100 Lait H_6CDD H_7CDD O_8CDD Sang H_6CDD H_7CDD O_8CDD	- - - 80 79 68	85 85 72	1% 6% 7% 6 5 4 5	

Tableau I-13.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES			METHODE DE VALIDATION				
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage ng.kg^{-1}	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	DiDomenico et coll. (1979) Etude bien documentée, comprenant des données provenant de cinq laboratoires différents. Les auteurs soutiennent, en se fondant sur leurs résultats, qu'on peut utiliser les colonnes à garnissage combinées à la SM à faible résolution à la condition qu'on ait nettoyé suffisamment l'échantillon. Ces méthodes devront être examinées de façon plus approfondie. Permet de différencier les homologues Cote : 4	Végétation Coton-tige 50-200 g Sol 0.5-1.5 kg	-20% acét. 3 x hex. -agiter 5 min -évap. jusqu'à presque siccité	Selon le type d'échantillon, utiliser: 1. mél. d'éther de pét., H_2SO_4, Na_2SO_4 combiné au résidu et ext. 15 x 10 mL éther de pét. 2. comme 1 mais sans l'acide 3. passer l'éther de pét. de 1 ou 2 sur une col. chrom. à couches multiples Na_2SO_4, Na_2CO_3, H_2SO_4 + Célite 545 4. Ext. éther de pét. de 2 avec 3 x 30 mL d'éther de pét. sat. avec acétonitrile. Sécher la phase polaire recueillie, par évap.	-CG-CE -CG-SMFR -CG-SMHR -CG; col. à garnissage constituée de: 3% OV-1 ou 17 sur chromosorb Q pour CG et 2% OV-101 chromosorb W-HP:3% OV-17 sur chromosorb W-HP	Sol 0.2 Herbe 2 Coton-tige 1 (ng/m^2)	10 50 20 (ng/m^2)	CG-SMHR Analyse inter-groupe	Sol 10 Herbe 50 Coton tige 20 (ng/m^2)	28 12 46	86 85 86	7 7 10	OUI

Tableau I-14.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $\mu g.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Carello et coll. (1979) Permet de différencier l'homologue T_4CDD Cote = 4	Sol 200 g	500 mL H_2O au Soxhlet, éther de pét.: acét. (1:1) 16 h réduire vol. sur Na_2SO_4 (anhy.) évap., redis. ds 5 mL n-hex.	-chrom. col. couches multiples -Na_2SO_4; célite 545 H_2SO_4 conc.; Na_2SO_4 (anhy.) pré-lav. avec 50 mL n-hex. EL n-hex., recueillir 1ers 40 mL. -act. pendant une nuit à 130°C de l'alumine neutre EL 1. 50 mL n-hex., 2. 50 mL n-hex.: éther ét. (90:10) 3. 50 mL n-hex.: éther ét. (80:20) conc. fraction 3 jusqu'à 2 mL	GC/CE avec ^{63}Ni; col. C. Erbo Fractovap. GV U 2 m x 3.5 mm d.i. OV-17; 1% OV-210, 1-3% chromosorb W-HP de granulométrie 80/100	0.05		Décomposition par UV					

Tableau I-15.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
H_6CDD O_8CDD	Lamparski et coll. (1978) Les opérations de nettoyage sont tirées de Hummel (1977; I-21); Mahle et coll. (1977; I-22). D'après ce rapport, l'extraction alcaline constitue une étape critique qui influe sur les taux de récupération; il peut se produire des pertes de H_6CDD et de O_8CDD; à 22°C, avec 4% KOH, pendant 1 h, on a perdu 10% de 0.1 ppb de H_6CDD et de O_8CDD Permet de différencier les congénères de O_8CDD de H_6CDD. Cote = 3	Lait de bovin 5 g	+ 2 mL KOH 40% + 10 mL EtOH passer immédiatement à l'étape suivante	-part. L/L avec hex. 4 x 10 mL -lav. avec H_2SO_4; H_2O; hex. conc. -chrom. col. 1. gel de silice 2. alumine -pour EL, remplacer CH_2Cl_2 par hex.	-CG/EC, 3% OV-3 chromosorb W-HP -SM-30 AEI, 0.1% OV-3 CG sur chromosorb Z S:B, 2,5:1	H_6CDD 25 O_8CDD 50		-CG-SM m/e 390,460, rés. 3000 -temps de rét. CG	50 H_6CDD O_8CDD	2 2	80 100	- -	

Tableau I-16

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	% ng.kg^{-1}	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	O'Keefe et coll. (1978) Ce rapport décrit une méthode d'extraction neutre qui convient aux échantillons de lait et de gras et qui présente une bonne sensibilité aux T_4CDD. Le nettoyage acide-alcalin donnerait des résultats semblables. Le taux de récupération de la ^{14}C-T_4CDD dans le foie d'un rat traité s'élevait à 72%. Les auteurs ont étudié en détail la question de la nécessité d'un nettoyage stricte avant l'analyse par SMHR afin d'éliminer les interférences. Permet de différencier les homologues Cote = 3	Lait de bovin 150 mL Gras 10 g Foie de rat (rat prétraité à la ^{37}Cl-T_4CDD) 2 g	+ 1-10 ng ^{37}Cl-T_4CDD + oxalate de sodium + EtOH + 10 mL hex. + 1-10 ng ^{37}Cl-T_4CDD -homog. avec quantité égale H_2O	-part. L/L avec EtOH-hex.; 3 x hex. -chrom. col. 1. mg-Célite 2. alumine 3. mini-alumine 4. mini-Florisil	-AET-SM-9 MID, rés. 10,000 m/e 320,322, 328 ou 329 par sonde directe -scintillométrie liquide d'ext. de foie de rat	0.6		-SMHR	Lait 0.7 13 65 Gras 13 25 100 200	 4 4 4 4 4 4 4	 0.6 13 55 13 20 83 175	± 0.1 1 5 2 1 6 32	

Tableau I-17.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection (pg)	Dosage	Confirmation	Enrich. $ng.kg^{-1}$	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
Neuf isomères T_4CDD	Buser (1978) Dans le présent rapport, l'application de la CG cap. à la séparation de neuf isomères de T_4CDD est décrite et étudiée en détail. On a analysé des échantillons provenant de la région de Seveso, en Italie. Cette méthode devra être éprouvée par des études conjointes. Permet de différencier des isomères spécifiques; méthode de contrôle. Cote = 4	Tissus végétaux Sol 20-50 g	+ 1:1 acét.:hex., agiter 60 min	-part. L/L -100 mL H_2O + LiOH -50 mL H_2O -chrom. col. couches multiples Na_2SO_4 + célite-H_2SO_4 + gel de silice -mini col. alumine	-col. cap. CG 20-30 m OV-17 ou OV-101 Finn. 1015 D SM, IE, MID, m/e 320,322, 324	2,3,7,8 T_4CDD 5		-SMHR col. cap. rés. 50-70,000	2,3,7 8-TCDD 10 (500 pg)	-	80	-	

Tableau I-18.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Hass et coll. (1978) Dans le présent rapport, on compare les sensibilités relatives de la SM/IE et de la SM/IC à faisceau d'ions positifs et négatifs. La SM/CI était la méthode la plus sensible. Les taux de récupération étaient assez bons. Méthode de contrôle Cote = 4	-Foie de bovin 30 g -Gras 5 g -Sciure de copeaux de bois 50 g	Mél. avec 2 x $CHCl_3$:MeOH (2:1) → 200 mL KCl aq. à 19% et jeter fraction aq., évap. $CHCl_3$ -12 h au Soxhlet avec acét. évap. reprendre dans hex.	+ 20 mL CCl_4 -chrom. col. alumine EL. 1. 50 mL CH_2Cl_2: hex. 3% 2. " " " " 20% 3. CH_2Cl_2 100% -évap. jusqu'à siccité -aj. 100 µL benz.	-CG/SMFR/IE Finn. 3300; 3% OV-17 -CG/SMFR/IC, Finn. 9500; 3% OV-17 ou OV-210 données spectrales obtenues pour MNCI MONCI NPCI ONCI S:B, 3:1	-CG/SM/IE 500 pg-1 ng. -MPCI 100-500 pg, 2,3,7,8-T_4CDD 0.5-1 ng O_8CDD -MNCI 0.1-0.5 ng 2,3,7,8-T_4CDD, 1 à 10 pg 1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD -ONCI, 0.1-0.5 ng		-CG-SM IC, temps de rét. CG -pics pour M-, (M-Cl) - et aucun ion moléculaire furane -rapports isotopiques concordant à 10% pour 2 pics de la masse des pics	250 ng de 4 des PCDD		70		

Tableau I-19.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $\mu g.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich. $\mu g.kg^{-1}$	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Firestone (1977a) Cette méthode a permis d'analyser un certain nombre d'échantillons domestiques et importés. Aucune T_4CDD décelée, quelques résultats positifs signalant la présence d'autres PCDD et PCDF. Nécessité d'améliorer la sensibilité Permet de différencier les homologues, méthode de contrôle (sensibilité insuffisante pour les besoins actuels) Cote = 4	Gélatine 15 g	+ 40% KOH + EtOH agiter 1.5-2 h	-part. L/L, 4 x hex. -laver avec KOH 1N; H_2SO_4 conc.; H_2O; sol. sat. en Na_2CO_3 -chrom. col. Florisil EL. 1. hex., jeter 2. CH_2Cl_2	CG/CE, 1.2% Silar 10C sur chromosorb. W-HP pour tous les composés	0.5		-temps de rét. CG -photodéchloration -CG-SM sur 75 g d'échantillon pos. après nettoyage poussé	1-3 2,3,7,8-T_4CDD T_4CDF H_6CDD 1,2,4,6,7,9- 1,2,3,6,7,9- 1,2,3,7,8,9- H_7CDD 1,2,3,4,6,7,9- 1,2,3,4,6,7,8- O_8CDD	6	 94 89 103 99 97 94 91 93 70	 % 6.5 5.3 6.8 7.4 8.0 5.8 6.4 3.9 6.8	

Tableau I-20.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD PCDF PCP PCPOP	Levin et Nilsson (1977) Méthode rapide de contrôle des résidus dans le bois de charpente traité au T_4CP ou P_5CP Convenant pour le contrôle de teneurs élevées en PCDD . Permet de différencier les homologues Cote = 5	Sciure de bois 1-5 g	12 h au Soxhlet avec éther -Evap. puis reprise des résidus ds acét.		-CCM sur gel de silice avec $CHCl_3$ -détection UV -racler plaque à chaque bande et hex. -CG-CE, 1% OV-17 sur chromosorb W-AW DMCS				2,3,4,6-T_4CP 300 P_5CP 200 P_5PCP 20 H_6CPOP 40 D_2CPOP 10 P_5CDF 10 O_8CDD 10	 70 70 40 40 30 70 50			

Tableau I-21.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage ng.kg^{-1}	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Hummel (1977) Méthode de contrôle par SMRF. Il est nécessaire d'employer la SMHR pour doser des concentrations de T_4CDD de l'ordre de 5-50 ppt. Par SMFR, on peut obtenir des faux positifs. Les méthodes de nettoyage sont en partie celles que décrivent les autres chercheurs. Les interférences causées par les PCB, le DDT, le mirex l'endrin, le toxaphène, l'endosulfan, sont éliminées; cependant des pertes se produisent dans les colonnes à cause de la répartition des divers éluats, par ex. CCl_4. Cette publication résume bien le status quo de 1977 Permet de contrôler la présence d'homologues Cote = 3	Poisson 10 g Lait 20-40 g Crème 10 g Gras 10 g Céréales Feuilles séchées, Herbes, aliments pour bétail, 10 g Substances végétales humides 10-15 g Sol 10-20 g Sang 1 g	-EtOH + 40% KOH, 30 min au bain de vapeur -Broyer, 4 h au Soxhlet avec hex. évap. hex., ext. comme ci-dessus. -éliminer eau avec acét., ext. résidu comme ci-haut -hex. + acét. + NH_4Cl, agiter 4 h. Filter, ext. de nouveau 15 min, ext. acét. avec 3 x H_2O aj. ^{37}Cl-T_4CDD, $CHCl_3$ + HCl, agiter 30 min, centrifuger, ext. 2 x $CHCl_3$	-part. L/L avec hex. -Lav. hex.: H_2O; H_2SO_4 conc.; H_2O -micro-col. gel de silice: EL benz. 20% -micro. col. alumine: EL 1. 20% CCl_4 dans hex., jeter 2. 20% CH_2Cl_2 dans hex. -évap. hex. jusqu'à siccité, ajouter o-xyl -Lav. $CHCl_3$ KOH 1 N; évap. reprendre résidu ds hex. et passer au nettoyage sur col. alumine	-CG-SM, 1.8 m, 3% OV-3, LKB 9000 pour routine -CG-SMHR AEI pour confirmation 5:8, 2.5:1		10	-SMHR m/e 320 322, 328 -rapports de la hauteur des pics -temps de rét. en CG	T_4CDD dans gras 5 10 20 40 50 100 200 300 900 ^{37}Cl-T_4CDD 100 300 T_4CDD dans sol 5 10 25 50 100 ^{37}Cl-T_4CDD 100 T_4CDD dans riz 5 10 20 40 ^{37}Cl-T_4CDD 30 50 100	 2 6 1 1 1 4 1 1 1 3 1 1 2 1 1 2 3 22 5 2 1 1 3 3	 0 78 (70-90) 65 70 63 (54-78) 78 74 72 73 (69-75) 61 80 85 (70-100) 80 82 88 (87-90) 71 (61-77) 60 (0-120) 80 (70-100) 75 (60-90) 85 87 83 (74-92) 70 (48-88)		

Tableau I-22.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage ng.kg^{-1}	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Mahle et coll. 1977 Méthode de contrôle servant à vérifier s'il y a présence de résidus dans les pâturages traités au 2,4,5-T, précision assez bonne. Méthode de contrôle Permet de différencier les homologues Cote = 4	Lait de bovin, 40 g	5 h ds. EtOH + KOH	-part. L/L 4 x hex. -Lav. hex. avec H_2SO_4 conc. -chrom. sur micro-col. gel de silice EL benz. 20% -chrom. sur micro-col. avec alumine EL 1. 20% CCl_4/ hex., jeter 2. 20% CH_2Cl_2/ hex. -évap., ajouter o-xyl.	-CG/SM, 1.8 m OV-3, LKB SID, m/e 320,322, 328	1	5-10	-temps rét. - CG -SM	2,3,7, 8-T_4CDD 2 5 ^{37}Cl-T_4CDD 25	 3 3 4	 83 73 64		

Tableau I-23.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Albro et Corbett (1977) Etude sur technique de nettoyage préliminaire applicable aux tissus et aux liquides d'animaux; cependant, ne fournit aucune donnée, sauf un taux de récupération de 100 ± 2% pour des PCDD et PCDF dans divers échantillons dopés dans du DMSO. Les auteurs indiquent que les extractions comprenant une saponification avec KOH ou NaOH à température supérieure ou égale à la température ambiante peuvent entraîner d'importantes pertes (60-90%) de O_8CDD et de O_8CDF et ne permettent de récupérer que 88-90% de 2,3,7,8-T_4CDD Détails insuffisants dans ce rapport Cote = 5	Sang Foie Tissu adipeux Lait Urine Sérum 10 g	-mél. avec -33% $CHCl_3$:MeOH x2 -évap. jusqu'à siccité; remplacer par CCl_4	-lav. avec H_2SO_4 conc. -conc. -chrom. col. alumine EL 1. 3% CH_2Cl_2:hex. 2. 20% CH_2Cl_2:hex.	CG-SM MID et NCI	?		CG-SM-IE, NCI	(D_2, T_4, H_6, H_7 et O_8) 1 ng		100	2	

Tableau I-24.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich. ng.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Baughman et Meselson (1973) Les auteurs rapportent les résultats de l'analyse d'échantillons provenant du Vietnam. Les pertes de résidu se produisent surtout à l'étape de préparation CG. Grâce à une seconde étape nettoyage de l'alumine, on fait passer la réc. à 60-80% ± 20%. Le mélange CCl_4:hex était supérieur à celui de 1% CH_2Cl_2:hex pour éliminer les PCB et DDE. Interférence à m/e 321.900 Cote = 5	Boeuf Foie Poisson	-Homog. + 1.0-1.2 parties de EtOH -Reflux 2 pt. KOH 40% + 1 ppb ^{37}Cl-2,3,7,8-T_4CDD -refroidir, aj. 1 pt. hex.	-part. L/L puis 3 x hex. -lav. hex. avec 1 x NaOH; 4 x H_2SO_4 conc.; -H_2O + Na_2CO_3 -Filtrer sur colonne de Na_2CO_3 anhy. -chrom. col. alumine EL 1. 20% CH_2Cl_2: hex. -Evap. -aj. benz.-m-terphényle (repère temps de rét. CG)	-CG, 5% SE-30 sur chromosorb W -SM-9 AEI avec Var. 1024 m/e 321.897, 327.885			-temps de rét. CG -SMHR, rés. 10,000 -^{37}Cl-T_4CDD -rapport isotopique -m/e M^+-COCl et rapport isotopique -Photolyse -Coefficient de part. de CH_2Cl_4:hex.; acétonitrile	2,3,7,8-T_4CDD Foie 20 ^{37}Cl-2,3,7,8-T_4CDD 1000	3 3	34 27	7.2% 5.0%	

Tableau I-25.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich. $\mu g.kg^{-1}$	N	%	$\pm \sigma$ ou c.v. (%)	Etude conj.
1/1971 T_4CDD	Baughman et Meselson (1977) Pour la première fois, utilisation de SMHR pour doser les T_4CDD. Interférences par les PCB ont entravé le dosage de 1 $ng.kg^{-1}$. Nécessité d'améliorer la méthode de nettoyage. Contrôle permettant de différencier les homologues Cote : 5	Lait humain 10 g	-Reflux 6 h avec KOH 40% + EtOH	-part. L/L 5% benz.:hex x 4 -Lav. phase organique 4 x avec H_2SO_4 conc. -Filtrer sur colonne Na_2SO_4 -conc. à 10 µl	-CG, 3% OV-101% sur Anakrom AB, 1 m -SM-9 AEI avec sonde directe et Var. 1024 CAT	20 pg		-prép. CG -SMHR -échant. dopés au T_4CDD	0.1 T_4CDD	?	25	-	

ANNEXE II.0

TABLEAUX RESUMANT LES METHODES QUI ONT ETE ETUDIEES POUR L'ANALYSE DES SOURCES DE COMBUSTION

Tableau II-1.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	$\bar{x}$	s ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Liberti et Brocco (1981) Documentation minimale. Absence de données sur la récupération. Indicateur qualitatif de la présence possible d'homologues de PCDD. Méthode de contrôle probablement bonne si mieux documentée. Cote = 5	Scories Cendres volantes Particules en suspension Vapeurs	-Soxhlet 300 cycles avec xyl.	-gel de silice n-hex. EL Alumine EL 1. 2% CH_2Cl_2 ds. hex. 2. 50% CH_2Cl_2 ds hex. réduire vol., dis. ds. xyl.	SMFR VG 7070F OV-17; QF 1-1.5 m 1.5 mm d.i. ou col. cap. verre ≤5 m OV-17 m/e T_4CDD P_5CDD 319.89 353.85 321.89 355.85 323.89 357.85 H_6CDD H_7CDD 387.81 421.78 389.81 423.77 391.81 425.77 O_8CDD 455.74 457.73 459.73								

Tableau II-2.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $ng.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich. $ng.kg^{-1}$	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Lamparski et Nestrick (1980) Méthode de pointe Méthode permettant de différencier quantitativement les isomères tétra, et de façon semi-quantitative certains autres homologues. On n'a pas établi les caractéristiques de la réponse homologues/isomères pour les non tétra. Méthode exhaustive, longue, nécessitant une certaine expérience Cote : 3 (seulement pour la méthode de pointe)	Poussière industrielle 1.0 g cendres volantes 1) Amér. Nord 1.02 g 2) Europ. 0.3968 g Boue 16.7 g Particules en suspension 1.0 g	-ext. Soxhlet avec benz., 250 mL, 16 h aj. étalon interne iso-octane avec ^{13}C-2,3,7,8-T_4CDD, ^{13}C-1,2,3,4,7,8-H_6CDD, et ^{13}C-O_8CDD -col. Synder jusqu'à 25 mL -aj. vol. égal d'hex.	-chrom. col. couches multiples: acide, alcaline, gel de silice -chrom. col. alumine avec $AgNO_3$ en étapes -CLPI Zorbax ODS; 4 fractions 1. 2,3,7,8-T_4CDD 2. autres T_4CDD 3. H_6CDD 4. H_7CDD, O_8CDD -CPHL silicone Zorbax de (1) ci-dessus. 2 fractions: 1. 2,3,7,8-T_4CDD 2. autres T_4CDD	CG-SMFR: HewP 5992A SIM col. 2 mm d.i. x 210 cm 0.6% OV-17, 0.4% Poly S-179 sur granulométrie 80/100 ions détectés T_4CDD 320, 322, 324 ^{13}C-T_4CDD à 335 H_6CDD 388, 390, 392 ^{13}C-H_6CDD à 398 H_7CDD 422, 424, 426 O_8CDD 458, 460, 462 ^{13}C-O_8CDD 470	13		-étalons internes au ^{13}C -nettoyage poussé -séparation par CLPE-PI, CLPE, COM -SMFR MID, IE	2,3,7,8-T_4CDD 50 H_6CDD 250 H_7CDD 250 O_8CDD 1000	8 8 8 8	99.2 69 72 75	5.2 6.0 10.8 9.2	

Tableau II-3.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection (pg)	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
	Cavallaro et coll. (1980a) Permet de détecter semi-quantitativement certains isomères. Récupération et dosage non documentés. Possibilité d'améliorer efficacité et l'extraction par un lavage avec HCl et en utilisant un autre solvant comme le xylène. Confirmation incomplète. Possibilité d'interférence spécifique au cours du dosage du tétra-isomère 1 Cote = 3-4	Scories (broyées) 10 g Cendres volantes 10 g Particules en suspension dans fumées 10 g Vapeurs (condensé-éthylène glycol) 500 mL	-ext. continue au tol. -réduire à 1 mL par évap., séc. sous N_2 -5 x 150 CH_2Cl_2 séché au Na_2SO_4, jusqu'à 1 mL -séc. au N_2, dis. dans 30-50 mL éther pét.	1) chrom. col. couches multiples -Na_2SO_4/$NaHCO_3$, 4:1 -célite/H_2SO_4, 2:1 -Na_2SO_4/ -gel de silice EL 70 mL éther pét. 2) chrom. col. Florisil EL 1. 40 mL 1% CH_2Cl_2/hex. 2. séc. 60 mL CH_2Cl_2 100% redis. ds l'hex. jusqu'à 2 mL 3) col. d'alumine alcaline de Woehl EL 1. 20 mL 20% CCl_4, jeter 2. 10 mL 50% CH_2Cl_2: pentane	Finn. 3200 Col. cap. OV-(0), OV-17-OV-1 Spectre total	T_4CDD 35 H_6CDD 70 O_8CDD 160		Spectre total SM frag. M^+ Répartition des isotopes Dosage grâce à l'étalon externe étalons T_4CDD; 2,3,7,8- 1,2,3,4- 1,2,3,8- 1,3,6,7- 1,3,7,9- P_5CDD 1,2,3,7,8- 1,2,3,4,7- H_6CDD 1,2,3,4,6,8- 1,2,3,6,8,9- 1,2,3,6,7,8- 1,2,3,7,8,9- 1,2,3,4,6,7,8- H_7CDD O_8CDD					

Tableau II-4.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage $\mu g.kg^{-1}$	Confirmation	Enrich.	N #	% de # 1	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Lustenhouwer et coll. (1980) Comparaison des méthodes d'extraction les plus récentes. Supériorité de la méthode 1 qui présente un taux de récupération de 50-90% pour un échantillon dopé. Limites inférieures de détection et de dosage non déterminées. Méthode de nettoyage, séparation et détection provenant essentiellement de la Dow (voir Tableau II-2) Non cotée	Cendres volantes Particules en suspension dans fumées	1) tol., traité au HCl, ext. au Soxhlet 35 h (25 g) 2) CH_2Cl_2, agitation (10 g) 3) acét.:hex., passer mél. par ultrasons 4 x 5 min (10 g) 4) CH_2Cl_2, ext. Soxhlet 35 h (25 g) 5) $CHCl_3$, ext. Soxhlet 35 h (25 g) 6) benz., ext. Soxhlet 35 h (25 g) 7) tol., ext. Soxhlet 35 h (25 g) 8) tol., ext. cendres volantes au HF à 48% (5 g) -conc. 1 mL	-1) silice et 4 g silice avec 40% H_2SO_4 conc. (m/m) -2) 2 g NaOH/gel de silice 1:2 NaOH: silice; 2 g $AgNO_3$ sur gel de silice (10% m/m) et 1 g gel de silice -EL colonnes avec hex. -évap. -col. alumine EL 1. 10 mL CH_2Cl_2 dans hex. (2:98 v/v) 2. CH_2Cl_2 dans hex. (50:50 v/v)	On peut se servir de garnissage Aue, col. cap. Séparation des 22 isomères T_4CDD réalisée par CLPE et CG-SM		10-100	Temps de rét. de frag.SIM comparé à ceux d'étalons synthétiques Ions détectés T_4CDD 320, 322, 324, 326 P_5CDD 354, 356, 358, 360 H_6CDD 388, 390, 392, 394 H_7CDD, 422, 424 426, 462 O_8CDD, 456, 458, 460, 462 ^{13}C-2,3,7,8-T_4CDD balayage à m/e 332		1 2 3 4 5 8 1 2 3 4 5 8	PCDD 100 1 1 6 13 9 PCDF 100 2 1 11 20 16		

Tableau II-5.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION				
		Matrice	Extraction Méthode #	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Méthode #	% Rec. de #1	± σ ou c.v (%)	Etude conj.
PCDD	Kooke et coll. (1981) Comparaison de techniques d'extraction employant la méthode de nettoyage de Dow (Tableau II-2) Méthodes HCl à 3% aussi efficace que HCl à 10%; ext. terminée en 1 h Soxhlet 24 h donne réc. de 95% Non cotée	1000 g cendres volantes homog. en agitant et en mêl.	1) 25 g dans 200 mL HCl 1N, sécher laver à l'eau séc., Soxhlet 24 h avec tol. (obscurité) 2) 10 g 4 x 25 mL CH_2Cl_2, combiner ext. 3) 10 g dans 25 mL acét.: n-hex. (50:50); mélange par ultrasons 5 min 4 x, combiner ext. 4) 25 g au Soxhlet 24 h avec CH_2Cl_2 5) " $CHCl_3$ 6) " ben. 7) " tol.	Comme Tableau II-2 -col. de silice acide/alcaline $AgNO_3$ -col. alumine alcaline	HewP 5984 1.8 x 2 mm d.i.			Etalon interne 4-méthyl-26-dichlorobiphényle étalonnage pour 1,2,3,4-T_4CDD, O_8CDD	1 2 3 4 5 6 7	100 2 environ 0.5 environ 30 environ 20 environ 90 environ 90 environ		

Tableau II-6.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection µg.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich. µg.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Eiceman et coll. (1980) Méthode de contrôle semi-quantitative avec documentation appropriée sur aspects quantitatifs y compris étalonnage de la réponse des congénères, efficacité de leur extraction de la matrice, nettoyage, etc.; interférences possibles. Cote : 5	Cendres volantes 10-20 g	100 mL benz. agitation aux ultrasons pendant 60 min. Réduire à 50 µL par évap.		HewP 5992A CG/SM, 2 m x 2 mm d.i. col. de verre Mode double et SIM m/e 40-500 Ions détectés T_4CDD 321.9 P_5CDD 355.9 H_6CDD 389.9 H_7CDD 425.9 O_8CDD 459.7	0.05-0.1		Spectre de masse Temps de rét. de T_4CDD vérifié avec étalon Etalon de référence utilisé 1,2,3,4-T_4CDD a permis de doser tous les isomères et les homologues	T_4CDD 8.6 P_5CDD 15.0 H_6CDD 13.0 H_7CDD 3.2 O_8CDD 0.4	5 5 5 5 5		2.2 4.0 3.4 0.95 0.11	

Tableau II-7.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection ng.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
TCDD	Kimble et Gross (1980) Pas recommandée pour contrôle courant Matrice mal définie. Les solvants utilisés pour l'extraction ne sont pas aussi efficaces que ceux employés dans les techniques de pointe. Nettoyage et séparation limitées. Cote = 6	Cendres volantes de charbon 10 g	-ext. avec 4 x 20 mL hex.:acét. (1:1) -lav. ext. au KOH aq., H_2SO_4 conc. H_2O, Na_2CO_3 aq. -conc. sous N_2	-chrom. col. d'alumine -séc. par évap. -redis. ds 60 µL tol.	-CG-SMHR de Perkin Elmer (Sigma II et SM-50 Kratos) -col. 1.8 m x 2 mm d.i. en verre, 0.6% OV-17 - 0.4% Poly-S-179 chromosorb W-AS, gran. 80/100 -Ions détectés 321.89 et 327.88 pour $^{37}Cl_4$ - T_4CDD -moy. signaux, modèle Nicolet 1170 -S:B, 2.5:1	0.6		Spectre de masse Détection des isotopes du Cl sur 2 canaux	5.5 ng ^{37}Cl-2,3,7,8-T_4CDD	3	75-80±	±% 10	

Tableau II-8.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich. $\mu g.kg^{-1}$	N	%	$\pm \sigma$ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD PCDF	Eiceman et coll. (1979) Méthode de contrôle qualitatif. Nettoyage insuffisant pour éliminer les contaminants qui risquent de s'ajouter pendant le traitement. Relation indéterminée entre récupération réelle et récupération d'échantillons dopés. Spécificité non établie sauf pour les isomères 1,2,3,4-et 2,3,7,8-T_4CDD Cote = 5	Cendres volantes 30-45 g	Premiers 20 g ext. au Soxhlet 16 h dans 200 mL benz. Répéter pour deuxièmes 20 g, rajouter 20-45 mL benz. supplémentaires -évap. jusqu'à 5 mL -centrifugation -vol. final 100 µL		CG détection par ionisation de flamme 5830 HewP col. en verre 2.6 m x 2 mm d.i. CG/SM 5992A HewP Mode double et SIM Ions détectés T_3CDD 285.9 T_4CDD 321.9 P_5CDD 355.9 H_6CDD 389.8 H_7CDD 425.8 O_8CDD 459.7 T_3CDF 269.9 T_4CDF 305.9 T_5CDF 339.9 H_6CDF 373.8 H_7CDF 409.8 O_8CDF 443.7	0.2 T_4CDD		Spectre de masse donné Temps de rét. de la T_4CDD correspond à celui d'un étalon 1,2,3,4 et 2,3,7,8-T_4CDD utilisés comme étalons mais ont donné concentrations approximatives seulement	T_4CDD 2-10		80-90% pour solvant dopé	σ global 25%	

Tableau II-11.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD PCDF	Olie et coll. (1977) Olie et Hutzinger (1978) Etude visant à améliorer l'analyse quantitative. Ne détecte que la possibilité de présence; l'absence d'un nettoyage pourrait cause des interférences Cote = 5	Cendres volantes 80 g Fumée provenant de filtres en fibres de verre pour collect. Relié à un réfrigérant et à 3 pièges Ext. condensat ext. avec 3 x 30 mL CH_2Cl_2 piège rempli de MeOH et acétate d'éthyle	Cendres volantes au Soxhlet 48 h ds. benz. part. L/L tol. MeOH ou CH_2Cl_2 -évap.		CG-SM 5984 HewP col. 6 pi x 2 mm d.i. garnissage de gran. 100-200 séparateur/ vaporisateur EI Ions moléculaires détectés PCDD 320, 354, 388, 422, 456 PCDF 304, 338, 372, 406, 440			SIM T_4CDD 320, 322, 324, 326 P_5CDD 354, 356, 358, 360 H_6CDD 422, 424, 426, 428 O_8CDD 456, 458, 460, 462 Aussi correspondance spectre de masse Temps de rét. de la 2,3,7,8-T_4CDD					

Tableau II-10.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $\mu g.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Jansson et coll. (1978) Méthode convenant aux besoins particuliers pour lesquels elle a été créée. Récupération minimale après nettoyage indéterminée. Identification quantitative Cote = 5	Fumées et particules en suspension dans l'air provenant d'une usine pilote	-particules de l'air ext. au Soxhlet avec tol. -Substance absorbante hex. + tol. EL	micro-col. d'alumine EL hex.:acétate d'éthyle	CG 5830A HewP, frag. et ordinateur 5933A HewP Etalon interne: ^{37}Cl-2,3,7,8-T_4CDD m/e = 322	10		Frag. de M^+, $(M+2)^+$ ou $(M+63)^+$ Temps de rét. d'étalons internes et isotopes					

Tableau II-9.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD . PCDF	Buser et coll. (1978) Technique de contrôle quantitatif, cependant extraction inefficace et nettoyage insuffisant Cote = 5	Cendres volantes (5-10 g) Précipitateur électrostatique	-agiter plusieurs portions $MeCl_2$ -centrifuger et évap.	SMFR Finn. 4000 col. cap. en verre 25 m x 0.35 mm d.i. avec OV-17 Ions détectés après frag. 320, 354, 388, 422, 456				Comparaison des temps de rét. avec mode de frag. et avec étalon synthétique pour identifier le spectre de masse					

ANNEXE III.0

TABLEAUX RESUMANT LES METHODES QUI ONT ETE ETUDIEES POUR L'ANALYSE DES PREPARATIONS

ANNEXE III

A. CHLOROPHENOLS

Tableau III-A.1.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $\mu g \cdot kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Et ide conj.
Tous les homologues PCDD	Cochrane et coll. (1981b, Annexe VI) Bonne technique d'extraction pour tous les congénères, à des concentrations très différentes. Certains étalons disponibles. Cote attribuée par homologue Employée seulement par T_4-, H_6-, H_7-, et O_8CDD O_8= 2 H_7= ? H_6= ? T_4= 3	P_5CP technique 2 g	Dis. ds. 5 mL benz.	1) Chrom. sur col. d'alumine neutre act. 110°C 150 mL benz. EL 1) 30 mL, jeter 2) 120 mL, conc. conc. jusqu'à 1-2 mL sous pression réduite 2) Chrom sur col. d'alumine alcaline Woelm EL 1) 10 mL hex. 2) 100 mL CH_2Cl_2 2%:hex. (jeter) 3) 80 mL CH_2Cl_2 30%:hex. conc. 1-2 mL sous pression réduite Séc. sous N_2 Redis. ds. 2 mL xyl. Doser H_6-, H_7-, et O_8CDD 3) A EL de chrom. sur col. d'alumine alcaline Woelm (2c) a) 100 mL CH_2Cl_2 2% b) 100 mL CH_2Cl_2 5% c) 80 mL CH_2Cl_2 10% combiner a) et b) Doser M_1-, D_2-, T_3-, T_4-CDD	CG/SM 3% SE-30 Ultraphase sur chromosorb.750 gran. 80/100 - SMFR Finn. 4000 isotherme à 250° m/e T_4CDD 322,324 H_6CDD 390,392 H_7CDD 424,426 H_8CDD 458,460	10 T_4CDD H_6CDD H_7CDD O_8CDD		CG/SM ou 3% SE-30 ou col. garnie de 3% OV-17 SMHR Kratos SM-50 rés. 10,000					
		NaP_5CP 2 g	100 mL H_2O; 25 mL CH_2Cl_2; récupérer et laver phase organique Répéter 2 x; combiner; laver 2 x 20 mL H_2O Séc. sur 15 g Na_2SO_4; conc. à 1-2 mL sous pression réduite										

Tableau III-A.2.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
							$\mu g \cdot kg^{-1}$		$mg \cdot kg^{-1}$		(moy.)		
	Pfeiffer et coll. (1978) Composés phénoliques éliminés par chrom. sur col. de gel de silice. Les mélanges ont été fractionnés sur col. de Al_2O_3. Grâce à cette technique, on peut effectuer une analyse complète en 60 min seulement. Bons taux de récupération pour enrichissement cité; cependant, l'hexane employé comme solvant pourrait les faire baisser aux concentrations élevées, car la solubilité de la O_8CDD peut être limitée Cote = 4	P_5CP (purifié) 5 g	75 mL NaOH 0.3N ext. avec 15 mL hex.	-chrom. sur col. de silice acide -EL à l'hex. (7 mL) mettre sur -col. Al_2O_3 (alcaline) -EL 1. hex. (jeter) 2. 10 mL de CCl_4 à 25% ds. hex. (jeter) 3. PCDD avec 5 mL CH_2Cl_2/hex. (1:1) -évap. jusqu'à siccité -dis. résidu ds. 1 mL $CHCl_3$	CLPE col. ODS/Zorbax Détecteur UV à 245 nm phase mobile, CH_3OH CG/CE 0.8% OV-17 + 0.4% Poly S-179 sur chromosorb W-AW de gran. 80/100		100	CG/SM, même col. que pour CG/CE Finn. 3000 Analyseur quadripolaire avec détecteur d'ions multiples programmable à quatre espèces ioniques	H_6CDD 4.27 0.99 0.95 H_7CDD 17.08 9.89 0.563 O_8CDD 51.25 19.78 0.936	3 5 3 3 5 3 3 5 3	102-7% 96-105% 73-103% (97.3%) 97-100% 99-106% 92-95% (98.4%) 96-99% 97-105% 97-105% (99.4%)		

Tableau III-A.3.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich. $mg.kg^{-1}$	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
	Mieure et coll. (1977) Composés phénoliques retenus sur macro-col. Al_2O_3. Fraction non phénolique séparée encore plus sur micro-col. Al_2O_3 Fraction I - Chlorobenzo-PCB et éthers de chlorobiphényles Fraction II - contient PCDD - PCDF On a obtenu la précision de la technique en dosant six fois le même échantillon de P_5CP. La conc. moy. de O_8CDD s'élevait à 1160±50 ppm, ce qui correspond à une précision de 4.3% Méthode quantitative à l'échelle macro. Technique utile au contrôle de la qualité Cote = 4	P_5CP Qualité technique 5 g	Dis. ds. benz.	-Verser portion ds. macro-col. Al_2O_3 désact. EL 1. 150 mL benz. -conc. à 1.0 mL -micro-col. alumine (INC-W200 Basic) EL 1. 10 mL 2% CH_2Cl_2 ds. hex., jeter. 2. 10 mL 50% CH_2Cl_2 hex. Conc. pour CG/IF Diluer pour CG/CE	CG/IF CG/CE 3% XE-60 ou OV-1 sur chromosorb W de gran. 30/100			CG/SM HP5982 combiné au système de traitement des données 5933 confirmation par contrôle d'ions précis (SIM)	T_4CDD 1 Autres CDD 100-1000	3	94±3% 96-102%		

Tableau III-A.4.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES			METHODE DE VALIDATION				
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
						$mg.kg^{-1}$			$mg.kg^{-1}$				
H_6CDD O_8CDD	Blaser et coll. (1976) Méthode éliminant les chlorophénoxyphénols qui pourraient fausser le dosage des PCDD. Méthode de contrôle de la qualité avec validation limitée. Degré de confirmation peu élevé; PCB et éthers de biphényle pourraient causer des interférences Cote = 4	P_5CP 5 g	Dis. ds. mél. 1:1 benz./MeOH (20 mL)	Col. de résine Dowex 21K mode OH EL 1. benz. + MeOH (1:1) -recueillir fraction de 26 à 150 mL -évap. complètement sol. -dis. résidus ds. 1 mL benz. pour CG/SM	-CG/SM -3% SE-30 sur ABS Anachrom de granulométrie 90/100 -désact. avec nylon BTZ SM/ LKB 9000 -ions détectés par leur m/e -H_6CDD - 388, 390 et 392 -O_8CDD 456, 458 et 460 Quantification obtenue par comparaison avec étalon réel.	0.5		CG/SM	H_6CDD 1,3 2,5 13 50 O_8CDD 17 70 350 700		115 100 108 102 112 127 103 99	précision ± 30%	

Tableau III-A.5.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES			METHODE DE VALIDATION				
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection mg.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich. mg.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
H_6CDD O_8CDD	Pfeiffer (1976) La solubilité des PCDD, qui est moins de 10ppm dans la phase mobile, limite beaucoup l'efficacité de la CLPE Méthode ne s'applique que dans certains cas et ne permet de doser que les H_6CDD et O_8CDD Utilité limitée comme technique rapide de contrôle de la qualité. Cote = 4	P_5CP 5 g	Dis. ds 50 mL NaOH 1N -part. avec 10 mL benz. -jeter phase organique	Col. de résine Dowex 21K mode OH -lav. col. avec benz: MeOH (1:1) -transférer phase organique EL avec 20 mL benz. MeOH (1:1) -évap. complètement la sol. -dis. résidus ds. 1 mL $CHCl_3$	CLPE sur ODS/ Permaphase Détecteur UV à 254 nm EL H_2O + MeOH H_2O + MeOH	H_6CDD 0,2 O_8CDD 0.1		CG/SM recommandées pour dosage et confirmation	H_6CDD 0.74- 7.4 O_8CDD 8.5- 25.3		97- 104% 93- 101%	-10% erreur relative	

Tableau III-A.6.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES			METHODE DE VALIDATION				
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
						$mg.kg^{-1}$			$mg.kg^{-1}$				
PCDD (PCDF)	Buser et Bosshardt (1976) Méthode simple et rapide pouvant aussi servir à doser les PCDF Interférences éliminées au cours de la première élution avec 2% de CH_2Cl_2 dans l'hexane Permet de différencier les homologues mais n'est pas une technique de pointe. Cote = 6	P_5CP NaP_5CP	-dis. ds. MeOH -aj. sol. LiOH 2.5N (100 mL) -ext. avec éther de pét. (40 mL) -lav. phase organique avec 100 µL H_2O + 2 mL LiOH 2.5N -lav. phase organique avec H_2O jusqu'à neut. -conc. jusqu'à 2 mL	micro-col. alumine EL 1. 10 mL CH_2Cl_2: hex. (1:49), jeter 2. 10 mL de CH_2Cl_2: hex. (1:1) -conc. à 2-5 mL	CG/SM -temps de rét. sur col. OV-1 et détection des ions moléculaires (M^+) employés pour l'identification -ion $(M'4)^+$ détecté ds le cas de la P_5CDD	T_4CDD 0.01 H_6CDD 0.02 O_8CDD 0.04		Comparaison du spectre SM complet avec celui d'étalons réels; Col. cap. OV-61 avec frag. partielle	T_4CDD 0.03-0.3 P_5CDD H_6CDD 0.1-3 O_8CDD 0.1-30	-

Tableau III-A.7.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
						$mg.kg^{-1}$							
PCDD PCDF	Masuda et coll. (1976) Méthode qui s'inspire de celle de Firestone et coll. (1972; III-A.12) et Woolson et coll. (1972; III-A.11) Compare essentiellement les résultats à ceux d'une méthode qui chloration complète Contrôle des PCDD et des PCDF totaux Cote = 5	NaP_5CP 3 g P_5CP	Dis. ds NaOH; ext. au n-hex.	-col. d'alumine act. 3 h EL 1. n-hex. 100 mL 2. éther:n-hex. (1:19), 50 mL 3. éther:n-hex. (1:3), 100 mL 4. éther, 100 mL combiner 3 et 4 -conc., redis. ds. 20 mL n-hex. + 5 mL Na_2SO_4; agiter -séparer phase n-hex., lav. autre phase avec 10 mL n-hex. combiner; + 10 g $NaHCO_3$, 10 g Na_2SO_4, EL avec eau; conc.	CG/SM Japanese electronics D-100 col. 1 m x 2 mm d.i. -3% chromosorb OV-1 revêtu de WAW-DMCS, gran. 100/120 ECD-CG SHIMAZU CG-5a -col. 2 m x 3 mm d.i. avec 50% SE 30 ou 3% XE60 WAW-DMCS 60/80 CE ^{63}NI m/e DD 404 O_8CDD 440 O_8CDF	0.1		Etalons DD DF 2 M_1CDD 2,7 D_2CDD 3,6-D_2CDF 3,7,8-T_3CDD	T_3CDD D_2CDF		103% 95%		

Tableau III-A.8.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage $mg.kg^{-1}$	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Buser (1975) Méthode qui fournit une technique de nettoyage permettant d'éliminer les interférences causées par les polychlorophénoxy-phénols, les éthers de chlorobiphényles, les PCB, les chlorobenzènes et les phtalates Absence de documentation sur la récupération, cependant la solubilité de l'éther de pét. pourrait constituer une limite aux concentrations élevées de O_8CDD Cote = 4	P_5CP NaP_5CP ~4 g	30 mL MeOH + 10 mL LiOH 2.5N + 100 mL H_2O -part. avec 40 mL éther de pét. -lav. phase organique 100 mL + 2 mL LiOH -lav. avec H_2O jusqu'à neut. -conc. phase organique jusqu'à 2 mL	micro-col. alumine (1 g) EL 1. 10 mL de 2% CH_2Cl_2:hex. jeter 2. 10 mL de 50% CH_2Cl_2:hex. -conc. jusqu'à 0.5 mL	CG/SM Finn. 10151D OV-1 sur chromosorb WAW-DMCS ions détectés par leur m/e M^+ M^+-Cl M^+-COCl M^+-CO-Cl_2 M^+-2COCl M^{2+}		0.01	Temps de rét. sur CG et SM Frag. Deltens Produits de référence 2,3,7,8-T_4CDD H_6CDD (?) O_8CDD					

Tableau III-A.9.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $\mu g.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDO	Villanueva et coll. (1973) Méthode essentielle comme celle de Firestone et coll. (1972; III-A.12). Comparaison des résultats sur détection et dosage, obtenus par CE; IF et CC. Interférences causées par PCDF et éther de biphényle Contrôle des homologues Absence de données sur la récupération Cote = 5	P_5CP qualités technique et analytique	-ext. sol. aq. à l'hex.	-col. d'alumine EL 3. + 4. lav. au H_2SO_4 conc. conc. phase organique pour CG	CG/CE ^{63}Ni 3% OV-1 sur col. Supelcoport de gran. 80/100 en verre de 6 pi x 1/4 po d.e. CG/IF 3% sur col. chromosorb-WAW-DMCS de gran. 100/200, en verre de 6 pi x 1/4 po d.e. CG/CC 3% OV-1 sur col chromosorb G-DMCS de gran. 70/80, en verre de 6 pi x 1/4 po. d.e.	T_4CDO CE, 1.6 IF, 10.0 CC, 2.0		CG/SM MS LKB9000 3% SE-30, chromosorb G DMCS-AW de gran. 60/80 Spectre IR Perkin-Elmer					

Tableau III-A.10.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection mg.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich. mg.kg^{-1}	N	%	σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Crummett et Stehl (1973) Nettoyage par échange d'ions. On y compare aussi la CG/CE et la CG/SM et recommande celle-là. Calculs du taux de récupération; cependant étude superficielle; données non traitées statistiquement. Méthode permettant de doser T_4CDD, H_6CDD et O_8CDD. Publication portant sur le perfectionnement des méthodes; reflète l'état des recherches en 1973. Cote = 6	2,4,5-T_3CP 50 g P_5CP NaP_5CP 5.0 g	-aj. 60 mL NaOH aq. 20 mL benz. -agiter vigoureusement 5 min -laisser décanter -prélever phase benz.-évap. jusqu'à siccité avec air filtré -aj. 1 mL $CHCl_3$ au résidu pour CG -dis. 5.0 g ds. 20-25 mL benz. MeOH (1:1, v/v)	-Col. résine Dowex, col. 21K mode OH EL 1. 125 mL benz.: MeOH (1:1) -évap. jusqu'à siccité. -dis. résidu ds. 1 mL $CHCl_3$ Col. échangeuse d'ions avec Dowex MR-3	CG/CE CG/SM 3% OV-210 sur chromosorb W-HP de gran. 80-100 ou 3% SE-30 sur ABS Anakrom ions par détection d'ions multiples (MID) M, M+2, M+4 5:8, 10:1	T_4CDD 0.05 H_6CDD 0.1 O_8CDD 0.5		CG/SM LKB-9000 muni d'un dispositif pour MID Temps de rét. sur CG et ions M, M+2, M+4 sur SM	T_4CDD dans T_3CP 0.1 H_6CDD dans P_5CP 1.3 2.5 13 50 O_8CDD dans P_5CP - NaP_5CP 70 350 700	2 1 1 1 1 1 1 1	100 100 " " " 100 ou plus	- -	

Tableau III-A.11.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	$\bar{x}$ σ ou c.v. (%)	Etude conj.
	Woolson et coll. (1972) Méthode appliquée à des échantillons de CP aux pesticides qui en sont dérivés. On donne la conc. de diverses PCDD décelées dans divers échantillons. Aucune mention du taux de récupération ou de limites de détection permettant de valider la méthode. Cote = 5,6	P_5CP (qualité technique)	-Dis. 100 mL MeOH + 10 mL KOH 5N + eau; avec 100 mL hex. + 200 mL H_2O -lav. avec 2 x 100 mL hex. ds. NaOH -2 x 100 mL HCl 1N -2 x 100 mL H_2O -séc. et réduire jusqu'à 10 mL par évap.	col. alumine EL 1. 100 mL hex. 2. 50 mL 5% éther diéthyl. hex. 3. évap. jusqu'à siccité -traiter résidu à 0°C avec HNO_3; H_2SO_4 (1:1) -laisser mél. refroidir à la température ambiante -+ 50 mL H_2O et ext. avec 5 x 10 mL hex. -lav. hex. avec H_2O et passer sur col. $NaHCO_3$ et Na_2SO_4 -ajuster vol. pour dosage par CG	CG/CE 5% OV-225			-valeur p. -CG/SM Perkin-Elmer-270 -CCM bidimensionnelle, ext. taches, puis CG -Spectre IR -Irradiation UV et CG -CG/IF -CG/CC-micro					

Tableau III-A.12.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	% (moy.)	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Firestone et coll. (1972) Grâce aux temps de rétention obtenus par CGL/CE, on a identifié entre autres les composés T_4CDF, les éthers octa et monochloro, ainsi que les H_6-, H_7-, O_8CDD. Ces résultats ont été confirmés par CG/SM. On a aussi détecté de nombreux autres PCDF et éthers de chlorobiphényle, sans pouvoir cependant confirmer leur présence par CG/SM à cause de l'absence d'étalons réels. Faibles taux de récupération, compris entre 60 et 70%. Méthode non quantitative; interférences possibles Cote = 4	25 g CP commercial	+ 1 L H_2O + 200 mL NaOH 1N tiède Part. avec 3 x 350 mL éther de pét. Lav. ext. avec H_2O Lav. avec 100 mL NaOH 0.1N Lav. avec H_2O jusqu'à neut. Réduire jusqu'à 10 mL par évap.	Col. alumine EL 1. 400 mL éther de pét. 2. 200 mL de 5% éther: éther pét.; jeter 3. 400 mL de 25% éther; éther de pét. 4. 400 mL éther éthyl. Conc. EL 3. et 4. jusqu'à 10 mL chacun Lav. (part. L/L) au H_2SO_4 conc. Neut. fraction éther pét., conc. pour dosage par CG	CG/CE 3% XE-60 sur chromosorb G de gran. 80-100			CG/SM 5% OV-101 Atlas CH-48 sur chromosorb W-HP de gran. 80-100 SM comparés à ceux d'étalons réels	2,3,7,8-T_4CDD ds T_3CP 96 µg 2,3,7,8-T_4CDD dans T_3CP sans nettoyage au H_2SO_4 96 µg	3 3	38.9 30.7 28.7 32.7 62.8 68.7 58.4 63.3		

Tableau III-A.13.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Jensen et Renberg (1972) Extraction par partage entre phase organique et solution aqueuse alcaline. CCM utilisée aussi pour nettoyage. Temps de rétention CG/CE ont permis d'identifier les composés et de confirmer leur présence par CG/SM. On a aussi cherché à doser les pré-dioxines et les iso-pré-dioxines. Absences de données sur la récupération Contamination causant des interférences Ne reflète pas l'état actuel des recherches Cote = 6	P_5CP	-dis. ds 50 mL de NaOH 1N, ext. 2 x 50 mL éther: hex (1:1) -lav. couche organique avec 50 mL NaOH 1N -lav. avec H_2O jusqu'à neut. -sel d'amine de P_5CP dis. ds. 50 mL tol.: hex. (19:90) -part. L/L avec 50 mL KOH 1N -laver avec HCl 1N -laver avec H_2O distillée jusqu'à neut.	-neut. ext. conc. jusqu'à 1 mL pour nettoyage par CCM -récupérer en grattant les taches -EL conc. pour CG	Varian A1400 CG/CE -1% SF-96 -3% OV-225 ou 2.66% QF + 1% SF-96 sur chromosorb W, lavé à l'acide et silanisé, de gran. 100-120			CG/SM LKB 9000 1% SE-30 Spectres SM comparés à ceux d'étalons réels					

ANNEXE III

B. HERBICIDES PHENOXY

Tableau III-B.1.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection µg.kg⁻¹	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Cochrane et coll. (1981a) Absence de données sur la récupération. Les auteurs soutiennent avoir obtenu un taux de récupération supérieur à 80% Cote = 5	acide 2,4,-D 10 g ester 2,4-D 2 g amine 2,4-D 2 g	-dis. ds 400 mL de MeOH: H_2O (1:1) + 40 mL MeOH -part. avec 3 x 100 mL hex. -Rincer couche hex. avec 2 x 50 mL MeOH:H_2O (1:1) -séc., conc. jusqu'à 2 mL pour nettoyage -col. gel de silice EL 1. 150 mL de 30% CH_2Cl_2:hex., jeter les premiers 30 mL -prélever et conc. pour col. alumine -100 mL H_2O, part. avec 3 x 25 mL hex, -lav. phase org 3 x 25 mL H_2O -séc., conc. pour col. alumine	col. alumine alcaline EL 1. 100 mL hex., jeter 2. 2% CH_2Cl_2: hex., jeter 3. 5% CH_2Cl_2: hex. 4. 100 mL 10% CH_2Cl_2:hex Combiner 3. + 4., conc. pour CG/SM	CG/SM 3% SE-30 ultra-phase sur chromosorb-750, gran. 80-100 ou 3% OV-17 sur chromosorb. 750 SMFR Finn. 4000 m/e P_2CDD 252,254 T_3CDD 286,288 T_4CDD 320,322	D_2CDD T_3CDD T_4CDD 1		CG/SM Col. cap. silice fondue 25 m SMFR Finn. 4000 Col. garnie Kratos SM-50 pour SMFR					

Tableau III-B.2.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $\mu g.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Norstrom et coll. (1979) Les auteurs présentent les résultats de dosages de PCDD et PCDF dans de vieilles préparations de 2,4-D et de 2,4,5-T d'origine scandinave. Méthodes déjà publiées. Absence de confirmation et du taux de récupération. Cote = 5	Acide 2,4-D - 2,4,5-T et leurs esters 0.5 g	Dis. ds. hex. -col. silice, EL avec 30 mL 5% CH_2Cl_2:hex. -conc. pour nettoyage	1 g alumine alcaline (micro-col.) EL 1. 2% CH_2Cl_2: hex., jeter 2. 50% CH_2Cl_2: hex. -conc. pour CG/SM	Col. cap. en verre 50 m, Silar 10C SMFR Finn. 4000	D_2CDD H_6CDD 0.01-0.05							

Tableau III-B.3.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $\mu g.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich. $\mu g.kg^{-1}$	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD	Polzhofer (1979) Technique de contrôle méthodique permettant de différencier les homologues. Absence de discussion sur la présence possible d'interférences. Confirmation supposée. Cote = 4	Esters de l'acide 2,4,5-T Mélange 5 g 20 g	-chauffer 150 mL MeOH, 25 mL LiOH 5N -chauffer 20 min au reflux + 500 mL H_2O et part. avec 200 mL hex.	Lav. avec 200 mL H_2O et 2 mL LiOH 5N; lav. avec 4 x 50 mL DMFA (8% ds. H_2O); lav. DMFA avec 400 mL Na_2CO_3 2% et ext. avec 2 x 100 mL hex.; lav. hex. avec 200 mL Na_2CO_3 2%; séc. et réd. à 10 mL par évap. 1) Chrom. sur col. gel de silice, lav. avec 100 mL hex. jeter EL 1. 100 mL hex.; part. 3 x 10 mL H_2SO_4 conc.; lav. avec 20 mL H_2O; 20 mL sol. sat. $NaHCO_3$; séc. 2) Chrom. sur col. Florisil, lav. avec 150 mL hex. EL 1. 100 mL CH_2Cl_2 hex. (1:1) réduire à 1-2 mL hex. par évap.	CG/CE ^{63}Ni HeWP 5713 Col. en verre 1.8 m x 2 mm d.i. 11% QF-1:OV-17, chromosorb Q, gran. 80/100	5			2,3,7,8-T_4CDD 20		96-104		

Tableau III-B.4.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $\mu g.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Erk et coll. (1979) Permet de différencier les homologues; différenciation des isomères non confirmée Cote ± 4	Résidus de 2,4,5-T sur surfaces métalliques Essuyer 0.2 m^2 Watman #41 9 cm, benz.: hex. (1:5) 2,4,5-T de débris métalliques 0.25 g	20 mL benz. Agiter 30 min Conc. jusqu'à 0.5 mL sous N_2 1) 5 mL CH_2Cl_2:hex (1:5), mélanger aux ultrasons 10 min 2) 2 mL CH_2Cl_2:hex (1:5), 2 mL HCl conc. dans sonde ultrasonique	Col. alumine alcaline Woelm EL 1. 10 mL benz.: hex. (1:5) T_4CDD dans derniers 8 mL Col. alumine alcaline Woelm EL 1. 10 mL 3% CH_2Cl_2 hex. 2. 10 mL 50% CH_2Cl_2:hex. T_4CDD présente dans derniers 10 mL	CG/SM Varian 2740 Col. en verre 2 m x 0.65 mm. d.e. OV-7 sur chromosorb Q. Res. 350 Ions détectés m/e 320, 322 Précision 101 ± 9%	5			Papier filtre dopé avec 10 ng de 2,3,7,8-T_4CDD Surface métallique essuyée, dopée avec 25 ng de 2,3,7,8-T_4CDD Débris métalliques 50 ng	 10	88% 35% 80.5	 ±15.2%	

Tableau III-B.5.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $mg.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Carello et coll. (1979) 1 ng de T_4CDD produit une ligne de base de 50%. Après correction des interférences de fond s'élevant à 0.5%, la sensibilité est de 25 pg Ne permet de différencier que l'homologue T_4CDD Cote = 5	2,4,5-T 1 g	-faire bouillir 10 min 50 mL EtOH avec 5 mL KOH 1N -laisser refroidir -+ 100 mL H_2O; lav. avec 3 x 50 mL éther éthyl. -combiner, lav. 2 x avec KOH 1N; 3 x 25 mL H_2O; séc. ext. d'éther sur Na_2SO_4 anhy. -évap. -redis. ds. 5 mL n-hex	1) chrom. sur col. couches multiples -Na_2SO_4 (seul.) -silice -$NaHCO_3/Na_2SO_4$ (1:9) -célite 545 traitée au H_2SO_4 conc. -Na_2SO_4 (seul) lav. avec 50 mL n-hex. EL n-hex., prélever les premiers 40 mL 2) alumine neutre act. pendant une nuit à 130°C EL 1. 50 mL n-hex. 2. 50 mL n-hex.: éther éthyl. (90:10) 3. 50 mL n-hex.: éther éthyl. (80:10) Conc. jusqu'à 2-3 mL	CG/CE^{63}Ni C. Erbo Fractovap GV Col. en U 2 m x 3.5 mm d.i. 10% OC-17 1.3% OV-210 chromosorb W-HP, gran. 80/100	0.01		décomposition par UV.					

Tableau III-8.6.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich. $\mu g.kg^{-1}$	N	% (moy.)	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Huckins et coll. (1978) Méthode qui présente un bon taux de récupération; cependant, on ne peut pas identifier sans equivoque la 2,3,7,8-T_4CDD. On a aussi détecté la présence de P_5CDD et de P_5CDF dans les échantillons analysés. Les auteurs ont aussi analysé quatre échantillons déjà décrits et ont constaté que les résultats concordait Cote = 4	Herbicide orange 10 mL	-diluer jusqu'à 100 mL dans $CHCl_3$ -faire percoler sur col. de charbon mousse -laver col. avec 4 x 25 mL $CHCl_3$, jeter -EL avec 100 mL benz., jeter -mélanger 200 mL benz. à 1. (1:1) -évap. -dis. résidu ds. 5 mL n-nonane	Col. alumine act. -lav. avec 100 mL éther de pét. EL 1. 25 mL CH_2Cl_2: hex. 20% -aj. 10 mL tol. -conc. pour CGL	Microtek 230 CG/CE ^{63}Ni 1.8 m x 3.2 mm d.i 3% OV-7 sur chromosorb W-HP de gran. 80-100 Cacul des conc. effectué par intégration de l'aire sous les pics			CG/SM SM, col. 3% OV-7 CEC-2110 avec Var. 1520 0.91 m x 4 mm d.i.	^{14}C T_4CDD 3.3	4	(91.4)	±4	

Tableau III-B.7.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $\mu g.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v (%)	Etude conj.
PCDD PCDF	Rappe et coll. (1978) Méthode aux D_2-, T_3-, T_4-, P_5- et H_6CDD ainsi qu'aux PCDF Dans l'échant., on a détecté la présence de biphényl-éthanol qui a donné un fragment (M^+-Cl_2) exactement de même masse et portant le même nombre d'atomes de chlore que le PCDF correspondant Les auteurs recommandent de faire preuve de prudence lors de l'interprétation des spectres Aucun taux de récupération n'est signalé Cote = 4	Préparation de 2,4,5-T et Herbicide Orange 1 g	-hex. -col. de gel de silice -EL avec 30 mL de 5% CH_2Cl_2:hex. -évap. sol.	micro-col. alumine alcaline EL 1. CH_2Cl_2:hex. 2%, jeter 2. CH_2Cl_2:hex. 50% -conc.	CG/SM Col. cap en verre 50 m, OV-17 SMFR SM/Finn. 4000 Ions détectés à m/e 252, 286, 320, 355, 388	D_2CDD H_6CDD 10-50		Temps de rét. sur col. cap. CG/SM Comparaison du mode de fragmentation avec celui d'étalons réels	T_4CDD T_4CDF H_6CDD 20-50		90		

Tableau III-B.8.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection mg.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich. mg.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4COD	Vogel et Weeren (1976) Matrice acide seule utilisée dans première étude conjointe. Dans 8 cas sur 11, on a obtenu de bons résultats. Dans deuxième étude conjointe sur produits techniques, on a obtenu des résultats semblables 6 fois sur 8. Méthode apparemment fiable, mais longue Ne reflète pas l'état actuel des recherches Cote = 6	Acide 2,4,5-T, produits techniques 2 g	-dis. ds. 25 mL de diméthyl formamide 25 mL acétonitrile 25 mL H_2O -ext. avec 3 x 50 mL n-hex., lav. avec 1 x 50 mL ammoniaque; 1 x 25 mL H_2SO_4 conc.; 3 x 50 mL eau -conc. hex. à 50-10 mL	1) col. alumine, 25 g lav. 3 x 10 mL hex.:éther (95:5) puis avec 120 mL EL 1. 150 mL éther conc. 0.5 mL $CHCl_3$ 2) plaque de CCM recouverte de gel de silice, développée, produit appliqué avec méthode du pinceau, détecter à 254 nm. EL appliqué au pinceau dans de l'éther	CG/IF 2 m x 1/8 po. d.i. sur 5% SE-30	0.03		Deuxième col. CG 5% Dexsil	0.43 0.086 0.043	11 11 11	95 101 113		Deux fois 11 laboratoires première fois 8 laboratoires deux fois

Tableau III-B.9.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection mg.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich. mg.kg^{-1}	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Crummett et Stehl (1973) Méthode donnant de bons taux de récupération; cependant nombre insuffisant de dosages avec le même échantillon. Méthode fournissant des données sur une vaste gamme de dioxines. CG/SM recommandée pour détection et confirmation Voir III-A.10 Cote = 6	acide 2,4,5-T 5 g Formulation ester 2,4,5-T Herbicide Orange Ester Silvex 5 g	Dis. ds 20 mL MeOH:benz. (1:1) 25 mL 20% (v/v) benz.:hex.	Col. de résine Dowex 21K mode OH^- EL 1. 125 mL CH_3OH + benz. (1:1) -évap. jusqu'à siccité -dis. résidus ds 1 mL $CHCl_3$ 2. col. gel de silice, 50 g Mettre échant. sur col. gel de silice et suivre méthode employée pour 2,4,5-T, décrite ci-dessus (remplacer le solvant par benz.:hex. 20%)	CG/CE CG/SM 3% OV-210 sur chromosorb W-HP, gran. 80-100 ou 3% SE-30 sur ABS Anakrom Détection ions multiples (MID), ions M, M^{+2}, M^{+4} S:B, 10:1	0.05 T_4CDD		CG/SM LKB-9000 muni d'un dispositif MID Temps de rét. CG et ions M, M^{+2}, M^{+4} par SM	T_4CDD ds. 2,4,5 TAaa 24 T_4CDD ds. 2,4,5-T ester 0.05 0.28	2 1 1	100% 100% 100%		

Tableau III-B.10.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	% (moy.)	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Edmunds et coll. (1973) Variation probable des résultats, car cette méthode comprend hydrolyse et chauffage au reflux en milieu alcalin. Récupération acceptable pour concentration de 1 ppm, cependant, gamme allant de 65 à 100% Compte tenu des connaissances actuelles sur le pouvoir de résolution des col. à garnissage, on peut mettre en doute la capacité de la méthode à séparer les différents isomères. Ne reflète pas l'état actuel des recherches. Cote = 6	Acide 2,4,5-T Technique Ester butylique mixte ou octylique mixte de l'acide 2,4,5-T. Préparation 5 g	-dis. ds. 50 mL MeOH, aj. 5 mL LiOH 5N -chauffer au reflux 20 min -laisser refroidir, aj. 100 mL hex. + 300 mL H_2O -séparer phase aq. -ext. de nouveau avec 100 mL hex. -évap. phase organique jusqu'à 2 mL	Col. alumine, 15 g EL 1. 100 mL hex., jeter EL 2. 50 mL éther.: hex. 5%, jeter EL 3. 50 mL éther: hex. 25%, évap. CG/CE Si interférences, alors -dis. résidu ds hex., lav. hex. 3 x avec H_2SO_4 conc. -lav. à l'eau -passer sur 5 g $NaHCO_3$ anhy. + Na_2SO_4 anhy. conc.	CG/CE CG/IF 2% OV-1 OV-225 GE-XE-60 ou DC-200 sur chromosorb de gran. 80-100			valeur-p CG/SM	Blanc de T_4CDD 0.5 g 5.0 g Echant. dopé 0.5 g ds ester + acide 5 g ds ester + acide	2 2 2 9	99.8 87.45 106.33 71.96	±13.12 ±5.5	

Tableau III-B.11.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection mg.kg^{-1}	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Woolson et coll. (1972) Méthode utilisée pour analyser des échantillons de chlorophénols, d'herbicides phénoxy et d'autres pesticides dérivées de PC. On donne la concentration de diverses PCDD dans divers échantillons. Absence de données sur la validation du procédé de récupération et sur les limites de détection de diverses PCDD On a analysé 129 échantillons et on a publié les résultats obtenus Compte tenu des normes actuelles, la confirmation laisse à désirer Cote = 5,6	Sels techniques d'acides phénoxy 3 g Formulation d'esters phénoxy	+ 100 mL CH_3OH + 10 mL KOH 5N ds. ampoule de 1000 mL. Après 20 min, aj. 200 mL H_2O, 100 mL hex. Agiter. Ext. d'abord 100 mL hex. 2e ext. -lav. ext. hex. avec 100 mL NaOH 1N -2 x avec HCl 1N -2 x avec H_2O, évap. ext. jusqu'à 10 mL -ext. hex. comme ci-dessus -lav. ext. hex. avec H_2SO_4 conc. jusqu'à limpidité de la couche acide -lav. avec H_2O -passer sur $NaHCO_3$ et Na_2 anhy., conc. jusqu'à 10 mL	15 g. col. alumine EL 1. 100 mL éther pét. 2. 50 mL éther: éther pét. 5%, jeter 3. 100 mL éther: éther pét. 50% Evap. jusqu'à siccité; diluer au vol. désiré avec hex. Comme ci-dessus.	CG/CE 5% OV-225	0.5 T_4CDD		1. valeurs-p 2. CG/SM PE-270 3. CCM bidimenssionnelle; ext. des taches suivies de CG 4. Spectre IR 5. Irradiation UV-CG 6. CG/IF 7. CG-CC-micro					

Tableau III-B.12.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection $mg.kg^{-1}$	Dosage	Confirmation	Enrich. $mg.kg^{-1}$	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Brenner et coll. (1972) Les chromatogrammes semblent très contaminés aux concentrations de l'ordre de 0.5 ppm. Les auteurs suggèrent d'améliorer la sensibilité en utilisant un détecteur à capture d'électrons. Extraction rudimentaire comparée aux méthodes actuelles Cote = 6	Acide 2,4,5-T 10 g	200 mL H_2O, aj. KOH 2N jusqu'à pH 10	Appareil d'extraction - distillation Bleidner 50 mL hex. faire bouillir 4 h conc. jusqu'à 1.0 mL $CHCl_3$	Col. cap. 60 x 0.5 mm d.i. Dexsil 300 150°C pendant 10 min, puis 10 min à 215°C Détecteur à flamme	0.1 T_4CDD			1.0	5	99%		

Tableau III-B.13.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich. $mg.kg^{-1}$	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
T_4CDD	Elvidge (1971) Temps de rétention CG seul critère ayant servi à l'identification Précision du procédé établie Nombre d'analyses du même échantillon effectuées pour valider la récupération inconnu Pas de confirmation par CG/SM La méthode décrite n'a été appliqué qu'à la 2,3,7,8-T_4CDD Cote = 6	Acide 2,4,5-T 1.0 g 2,4,5-TCP	-dis. ds. 50 mL EtOH - + 100 mL H_2O - + 10 mL KOH 1N -ext. avec 3 x 50 mL éthyl. -laver autre ext. avec 2 x 20 mL KOH 1N -3 x 25 mL H_2O -séc. sur Na_2SO_4 anhy. -évap. et dis. résidu ds 5 mL EtOH et évap. de nouveau -2 mL hex.	col. alumine 5 g Mettre sol. d'hex. sur col. EL 1. 50 mL hex., jeter 2. 50 mL 10% éther:hex., jeter 3. 50 mL 20% éther:hex., jeter -conc. + 1 mL hex. -traiter avec H_2SO_4 conc. (3 x 3 mL) -traiter couche hex. avec 2 g $NaHCO_3$ -ext. couche H_2SO_4 avec 3 x 2 mL hex. -combiner ext. hex., évap. et diluer à 1 mL avec hex.	CG/CE col. 2% OV-17 sur chromosorb Q diatomite, gran. 80-100 1% 8 BP haute efficacité sur chromosorb Z				0.5 (acide) 1 (ester) précision 0.25-0.31 moy. 0.27	- - 5	98 95 89	±0.03	
		Ester et préparation de 2,4,5-T 1g	-50 mL EtOH + 5 mL KOH 1N, 2 mL H_2O -chauffer au reflux 10 min. -transférer + 100 mL H_2O Ext. comme ci-dessus	1) + H_2SO_4 ds. col. utilisée pour nettoyage EL avec 50 mL hex. 2) col. Al_2O_3 épuration comme ci-dessus									

ANNEXE III

C. AUTRES

Tableau III-C.1.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDF TCDF	Chittim et coll. (1979) Contrôle de la présence de PCDF Interférences possibles Cote = 5	Askarel (PCB) 0.5 g	dis. éther de pétrole	1) Pré-lavage sur col. Florisil avec 50 mL éther de pétrole EL 1. 100 mL éther pét., jeter 2. 50 mL éther; éther de pétrole 5% 3. 50 mL éther: éther de pétrole 25% EL 2. -évap. jusqu'à siccité. -redis. ds. 2 mL éther de pétrole 2) Pré-lavage sur co alumine neutre avec 15 mL CH_2Cl_2:éth. pétrole 2% EL 1. 15 mL CH_2Cl_2: éth. pétrole 2% 2. CH_2Cl_2:éth. pétrole 50:50 Evap. jusqu'à siccité Dis. 5 mL éthyl. pétrole Evap. jusqu'à siccité Rédis. 1 mL tol.	HewP 5890A 6 pi x 2 mm d.i. Carbowax 20 0.2% sur Chromosorb gran. 100/120 Contrôle ion unique (SIM)			Balayage complet SM Etalon 2,3,7,8-T_4CDF			80%		

Tableau III-C.2.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich.	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
PCDD PCDF	Masuda et coll. (1976) Comparaison de la méthode de chloration poussée Contrôle des PCDD et PCDF totaux Cote = 5	PCG Kare-buchi Chem. Co. KC 300 400 500 600 0.5 g huile Yusho 5-10 g	150 mL NaOH 1N:EtOH Chauffer 1 h + 75 mL H_2O, agiter ext. Ext. n-hex. Séc sur col. Na_2SO_4 (10 g) Conc. jusqu'à 5 mL	Col. alumine EL 1. CCl_4:n-hex. (1:4), 120 mL 2. n-hex., 10 mL 3. CH_2Cl_2:n-hex. (1:4), 30 mL conc. 3., séc., dis. ds. n-hex.	CG/SM Japanese Electronics D-100 3 m x 1 mm d.i., -3% OV-1, chromosrob WAW-DMCS, gran. 100/120 CG/CE ^{63}Ni CG-5A de Shimazu 2 m x 3 mm d.i. chromosorb SE30 5% ou XE-60 3% WAW-DMCS gran. 60/50 m/e DD 406 O_8CDD 440 O_8CDF 456			Etalons DD DF 3,7,8-T_3CDD 2-M_1CDD 2,7-D_2CDD 3,6-D_2CDF	T_3CDD D_2CDF		103 95		

Tableau III-C.3.

Composés	Référence et cote	METHODE; ETAPES PRINCIPALES				LIMITES		METHODE DE VALIDATION					
		Matrice	Extraction	Nettoyage	Séparation et détection	Détection	Dosage	Confirmation	Enrich. (µg/2 mL)	N	%	± σ ou c.v. (%)	Etude conj.
2/1971 PCDD	Porter et Burke (1971) Travaux démontrant la possibilité de séparer les PCB de certains PCDD par chromatographie sur colonne d'alumine acide, neutre et alcaline, à un rapport de concentrations de 1:10. Il faudra poursuivre les recherches pour réussir à séparer 1 PCB de 10,000 PCDD au moins. Cote = 5	Mélange synthétique contenant 0.16 µg/mL de chaque Arochlor 1254 1260 1262+ 1.59 µg/mL de 2,3-D_2CDD 1.28 µg/mL de 2,3,7-T_3CDD, 1.23 µg/mL de 2,3,7,8-T_4CDD		-2 mL sol. étalon -micro-col. alumine EL 1. CH_2Cl_2:hex. 1% 2. CH_2Cl_2:hex. 20%	-CG/CE, 6 pi., 3% OV-101 sur chromosorb W-HP				PCB 0.48 PCDD 8.2		100 100		

ANNEXE IV.0

METHODES UTILISEES PAR LE SERVICE CANADIEN DE LA FAUNE D'ENVIRONNEMENT CANADA (SCF-EC) POUR DOSER LES T_4CDD DANS LES OEUFS DES GOELANDS ARGENTES (voir Annexe I-1 pour évaluation, ainsi que Norstrom et coll. 1981).

Fourni par R.J. NORSTROM

IV.1 ECHANTILLONNAGE ET HOMOGENEISATION

On a prélevé dix oeufs dans chaque colonie, on les a homogénéisés individuellement, puis on les a entreposés à une température comprise entre -25 à -40°C. On a rassemblé des fractions (12 g) de chaque oeuf pour les homogénéiser juste avant l'extraction.

IV.2 EXTRACTION DES LIPIDES

Après avoir réuni les homogénats d'oeufs (100 g) on les a divisés en cinq portions égales de 20 g qu'on a broyées avec au moins 120 g de Na_2SO_4 jusqu'à l'obtention d'une fine poudre s'écoulant facilement. Cette poudre a été divisée en deux parties, puis introduite dans deux colonnes en verre (55 cm x 3 cm d.i.). On a élué les lipides des deux colonnes avec 800 mL d'hexane. L'hexane a ensuite été éliminé sur un évaporateur rotatif.

IV.3 SEPARATION DES PCB, OC ET PCDF CONTENUS DANS LES LIPIDES[a]

IV.3.1 On a bien mélangé les lipides de chaque moitié d'échantillon avec 25 g de Florisil. Chaque mélange a été introduit dans une colonne en verre (55 cm x 3 cm d.i.) contenant déjà 3 g de Florisil. On a coiffé chacune des colonnes d'un bouchon de laine de verre de 2-3 cm, puis on a élué avec 200 mL d'acétonitrile:(100:5, v/v).

IV.3.2 PARTAGE LIQUIDE/LIQUIDE

On a agité chaque fraction d'acétonitrile:eau avec 100 mL d'hexane: dichlorométhane (100:5, v/v) dans chaque ampoule à décanter de 1 L pendant 2 min. Puis, on a ajouté 800 mL d'eau et 10 mL d'une solution aqueuse saturée en NaCl avant de poursuivre l'agitation pendant 2 min. On a jeté la phase aqueuse et lavé la phase d'hexane avec deux portions successives de 100 mL d'eau (lorsque nécessaire, on a ajouté la solution aqueuse saturée en NacL). On a filtré la fraction d'hexane sur du Na_2SO_4 anhydre. Les fractions d'hexane provenant des deux extractions ont ensuite été réunies, puis on a réduit leur volume à 2-3 mL sur un évaporateur rotatif.

---

[a] Méthode d'extraction et de nettoyage presque en tous points identique à celle de Norstrom et coll. (1976).

IV.4 CHROMATOGRAPHIE SUR COLONNE

IV.4.1 NETTOYAGE SUR COLONNE DE FLORISIL

On a garni une colonne de 55 cm x 3 cm d.i. avec 150 g de Florisil désactivé (1.2% eau, m/m), puis on a isolé son extrémité supérieure avec 2 cm environ de Na_2SO_4 anhydre. La colonne avait été pré-lavée avec 200 mL d'hexane. On a mis quantitativement sur la colonne les fractions combinées provenant du partage liquide/liquide. On a élué ensuite la colonne de la façon suivante:

400 mL d'hexane		fraction #1 - (90% des PCB élués)
400 mL d'éther di-éthylique:hexane	à 5%	fraction #2
400 mL " "	à 5%	fraction #3
400 mL " "	à 25%	fraction #4 - (80-95% des T_4CDD élués
400 mL " "	à 25%	fraction #5 - (1-20% " "

On a éliminé le solvant (éther di-éthylique) des fractions #4 et #5 sur un évaporateur rotatif, puis on a redissout le résidu dans 0.5-1.0 mL d'hexane.

IV.4.2 NETTOYAGE SUR COLONNE D'ALUMINE

On a passé les fractions #4 et #5 de Florisil sur les micro-colonnes d'alumine pour éliminer encore plus les traces de PCB. Dans une pipette Pasteur de 15 cm de long, on a introduit l'alumine désactivée (0.65 g; 1% H_2O, m/m) qu'on a surmontée de 3-4 mm de Na_2SO_4 anhydre.

On a mis le résidu de chaque fraction provenant de la colonne de Florisil (#4 et #5) sur la micro-colonne qu'on a éluée avec les mélanges suivants:

10 mL d'hexane:dichlorométhane	(100:1, v/v)
10 mL " "	(100:20, v/v, les T_4CDD sont éluées avec cette fractions)

On a évaporé tout juste à siccité les deuxième fraction de façon à éliminer tout le dichlorométhane, puis on a redissous le résidu dans l'hexane.

On a fait passer la fraction #4 de la colonne de Florisil sur deux colonnes d'alumine.

On a d'abord nettoyé la fraction #5 sur une colonne acide: gel de silice, puis on a fait passer sur une colonne d'alumine.

IV.4.3 NETTOYAGE SUR COLONNE D'ACIDE:GEL DE SILICE

On a garni deux grandes colonnes en verre avec 30-35 g de H_2SO_4: gel de silice (m/m) à 44% qu'on a ensuite pré-lavées avec 50 mL de dichlorométhane:hexane (1:1). La fraction #5 ayant passé sur la colonne de Florisil a été diluée dans 200 mL de dichlorométhane: hexane (1:1) et divisée en deux portions égales qui ont été mises sur une colonne avec 50 mL de

dichlorométhane. Tous les éluants des deux colonnes ont été réunis, les solvants ont été évaporés sur évaporateur rotatif et le résidu a été dissous dans 0.5-1 mL d'hexane.

Tous les extraits nettoyés (fraction #4 et fraction #5 après nettoyage sur colonne d'alumine) ont été transférés quantitativement dans un petit flacon Reacti-vial (0.3 mL) muni d'une soupape Mininert. On a évaporé l'échantillon jusqu'à siccité avant de redissoudre le résidu dans 100 µl d'hexane (introduit au moyen d'une seringue) et de l'entreposer à l'obscurité jusqu'au moment de l'analyse.

IV.5 CGHP/SM-SIM

On s'est servi d'un système CG/SM 5992 de la Hewlett Packard pour doser les T_4CDD. Ces dernières ont été séparées sur colonne capillaire (25 x 0.2 mm d.i., en silice fondue souple revêtue de méthyl-silicone) de la Hewlett Packard. La vitesse du gaz porteur, l'hélium, était de 90 $cm.s^{-1}$. La température au plateau d'injection était de 250°C. On a injecté des échantillons (3-5 µL) en mode sans séparation, à une température de colonne de 100°C. On a fait varier la température de 100°C à 150°C, au taux de $25°C/min^{-1}$, et de 150°C à 250°C, aux taux de $25°C.min^{-1}$. Après avoir vérifié préalablement s'il y avait absence de 1,2,3,4-T_4CDD dans l'échantillon, on l'a co-injecté avec une quantité de 1,2,3,4-T_4CDD donnant une réponse semblable à celle de la 2,3,7,8-T_4CDD présente naturellement.

Avec la 1,2,3,4-T_4CDD comme étalon interne, on s'est servi de l'intensité relative des pics, à m/e 320, m/e 322 et m/e 324 du groupe d'ions moléculaires pour déterminer quantitativement la concentration de la 2,3,7,8-T_4CDD dans l'échantillon, qui était de l'ordre de $ng.kg^{-1}$. Lorsque possible, on a aussi mesuré l'intensité des pics à m/e 259 et m/e 194. La limite de détection pour la 2,3,7,8-T_4CDD était de 3-5 $ng.kg^{-1}$.

IV.6 CALCULS DU TAUX DE RECUPERATION

On a dopé des oeufs de poulet (100 g) avec 1 ou 5 ng de 2,3,7,8-T_4CDD (ou de 1,2,3,4-T_4CDD). Le produit était ajouté sur la colonne de Na_2SO_4/oeufs juste avant l'élution à l'hexane. On a fait subir aux extraits un nettoyage complet, puis on les a analysés par CG-SM.

Taux de récupération de la 1,2,3,4-T_4CDD:	50 $ng.kg^{-1}$	80%
		100%
	10 $ng.kg^{-1}$	84%
		86%
Taux de récupération de la 2,3,7,8-T_4CDD:	50 $ng.kg^{-1}$	94%
	10 $ng.kg^{-1}$	67%
		66%

IV.7 REACTIFS ET SOLVANTS

On s'est procuré l'hexane, l'éther éthylique, le dichlorométhane et l'acétonitrile, qui étaient tous de qualité pesticide, auprès de la Caledon Laboratories.

On a séché pendant 2 h 500°C du Na_2SO_4 anhydre en granules provenant de la MCB. Le Florisil (qualité PR, granulométrie (60/100) provenait de Floridin; il a été chauffé à 600°C pendant une nuit, refroidi lentement et désactivé avec 1.2% d'eau (m/m).

L'alumine neutre, de granulométrie 80/100, provenait de la Fisher Scientific. On l'a chauffée pendant 2 h puis désactivée avec 1% (m/m) d'eau.

Le gel de silice (qualité 950, granulométrie 60/200) provenait de la Davison Chemical Co. On l'a séché à 200°C pendant 3 h, refroidi à la température ambiante et mélangé avec 44% de H_2SO_4 conc. (m/m).

L'eau distillée déionisée a été pré-extraite trois fois à l'hexane avant d'être utilisée.

ANNEXE V.0

METHODE UTILISEE PAR LE MINISTERE DE L'ENVIRONNEMENT DE L'ONTARIO PRINCIPALEMENT POUR ANALYSER DES TISSUS DE POISSON ET DES EAUX BRUTES ET TRAITEES
(VOIR ANNEXE I-2 pour l'évaluation)

Fourni par H. Tosine

V.1 HOMOGENATS DE POISSON

V.1.1 INTRODUCTION

Une méthode d'analyse a été mise au point par les chercheurs des laboratoires analytiques de la Dow Chemical Co., à Midland, au Michigan, pour déterminer des concentrations de 10-100 $ng.kg^{-1}$ de 2,3,7,8-T_4CDD dans le poisson (Lamparski et coll. 1979). Elle a été éprouvée dans nos laboratoires et modifiée de manière à éliminer le mieux possible les interférences causées par le DDE, les PCB et les éthers de chlorobiphényle. La méthode ainsi modifiée et employée dans nos laboratoires pour doser la 2,3,7,8-T_4CDD dans des homogénats de poisson comporte la digestion et l'extraction de la matrice suivies de quatre étapes de nettoyage poussé par chromatographie. Avant dosage par chromatographie en phase gazeuse sur capillaire double avec détection par CE et confirmation finale par CG/SM à faible résolution, on effectue un nettoyage supplémentaire par CLHP en phase inversée. Pour cette méthode, la limite de détection dans les homogénats de poisson est de 10 $ng.kg^{-1}$.

V.1.2 ANALYSE

V.1.2.1 Extraction et nettoyage

A. On fait digérer l'homogénat de poisson (10 g) pendant 1 h dans un erlenmeyer contenant 70 mL de HCl sur un agitateur oscillant. On bouche avec un bouchon garni de téflon.

B. Après 1 h d'agitation, on ajoute l'étalon interne (200 pg de ^{13}C-2,3,7,8-T_4CDD) à la solution et on poursuit l'agitation pendant encore 1 h.

C. On extrait l'homogénat avec deux portions de 50 mL d'hexane.

D. On réduit à quelques mL les extraits d'hexane réunis (100 mL) au moyen d'un évaporateur rotatif.

E. On monte un système de chromatographie sur colonne double (Fig. V-1A comme suit: on garnit la colonne supérieure de H_2SO_4 à 22% sur gel de silice plus H_2SO_4 à 44% sur gel de silice pour débarrasser la matrice du poisson des lipides et des autres substances oxydables qu'elle contient; on garnit d'alumine alcaline la colonne inférieure qui est reliée à la première par l'intermédiaire d'un joint de verre rodé.

F. On met soigneusement l'extrait d'échantillon sur la colonne de H_2SO_4/gel de silice, puis on élue avec 20 mL d'hexane. On enlève la colonne de H_2SO_4/gel de silice et on lave l'alumine avec 100 mL d'hexane pour éliminer les PCB et les autres pesticides.

On récupère la fraction contenant les T_4CDD en éluant l'alumine alcaline avec 30 mL de dichlorométhane.

G. On garnit la troisième colonne (Fig. V-1B) $AgNO_3$ à 10% dans du gel de silice, puis on la laisse égoutter directement dans la quatrième colonne garnie d'alumine alcaline.

H. L'extrait de T_4CDD tiré de la première série de colonnes est mis sur la colonne $AgNO_3$:gel de silice avec 3 portions de 1 mL d'hexane. On se sert de 100 mL d'un lavage à l'hexane pour transférer les T_4CDD sur la colonne d'alumine.

I. On enlève la colonne d'$AgNO_3$, puis on lave l'alumine avec 20 mL de CCl_4 à 10% dans l'hexane pour éliminer les résidus de PCB, de DDE et d'autres pesticides.

J. La fraction de T_4CDD est éluée avec 30 mL de dichlorométhane.

K. L'extrait de dichlorométhane est évaporé jusqu'à siccité puis dilué à 80 µL avec du méthanol.

L. La CLHP en phase inversée est l'étape finale du nettoyage de l'échantillon.

M. On prélève la fraction de 2,3,7,8-T_4CDD de la colonne CLHP entre la 12.5^e min et la 14.5^e min, dans une fiole jaugée de 10 mL contenant 1 mL d'hexane.

N. Après prélèvement de la fraction de méthanol, on ajoute une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 1% pour faciliter l'extraction de l'hexane. On rajoute 1 mL d'hexane pour extraire de nouveau la solution.

O. L'extrait d'hexane est soigneusement prélevé, évaporé jusqu'à siccité, puis repris avec 10 µl d'iso-octane dans un flacon Reacti-vial Pierce avant contrôle par CG et confirmation par CG/SM.

V.1.2.2 Contrôle par chromatographie et confirmation par CG/SM

A. Pour analyser les extraits d'échantillon avant la confirmation par CG/SM, on se sert d'un chromatographe en phase gazeuse à double CE et à deux colonnes capillaires.

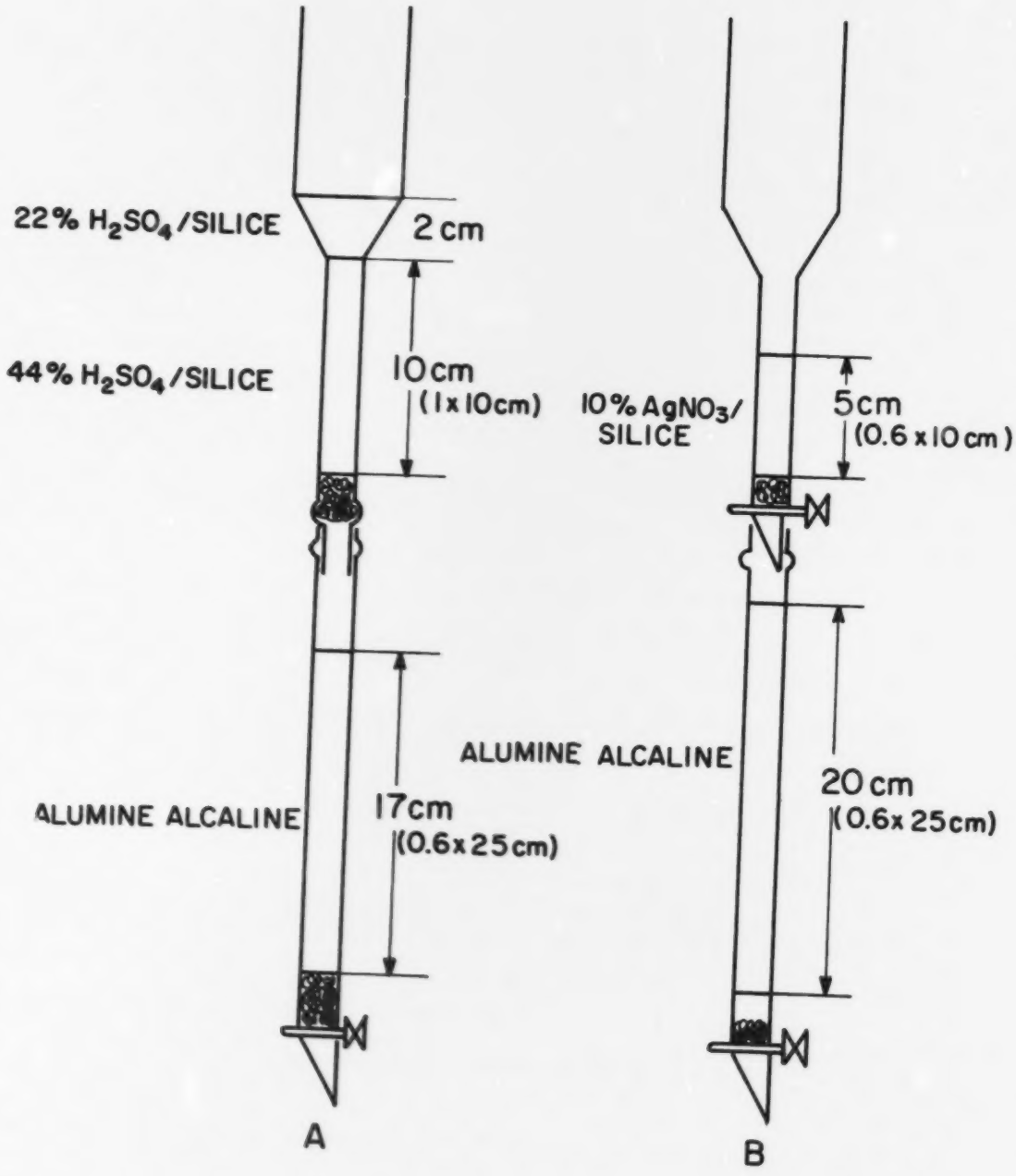


Figure V-1. (A). H_2SO_4/silice/alumine
(B). $AgNO_3$/silice/alumine, colonnes utilisées pour nettoyer les tissus de poisson.

Voici les critères permettant d'identifier un pic CG sur colonne capillaire correspondant à la 2,3,7,8-T_4CDD;

i) Le pic correspondant à l'élution doit apparaître à ±0.02 min près du temps de rétention de l'étalon 2,3,7,8-T_4CDD;

ii) L'aire sous les pics obtenus avec les deux colonnes capillaires distinctes doit concorder à ±20% près. Tous les échantillons qui satisfont à ces deux critères doivent subir une analyse plus poussée sur CG capillaire/SM.

B. Pour confirmer la présence de la 2,3,7,8-T_4CDD dans les échantillons, on se sert d'un système CG capillaire/SM à faible résolution de Hewlett Packard, en mode ions multiples.

On analyse quantitativement les échantillons en comparant les données avec celles d'un étalon de 2,3,7,8-T_4CDD.

V.1.3 RECUPERATION

A. Voici les taux de récupération de la 1,2,3,4-T_4CDD obtenus avec un blanc d'homogénats de poisson:

1,2,3,4-T_4CDD ajoutée ($ng.kg^{-1}$)	Taux de récupération %	Taux de récupération moyen %
20	76	76
40	93	
40	130	92
40	53	
60	72	
60	70	
60	85	73
60	67	
60	72	

B. Voici les taux de récupération de la 2,3,7,8-T_4CDD obtenus avec un blanc d'homégénat de poisson:

2,3,7,8-T_4CDD ajoutée ($ng.kg^{-1}$)	Taux de récupération %	Taux de récupération moyen %
20	97	
20	94	
20	91	92
20	93	
20	93	
20	85	
100	100	
100	69	
100	100	87
100	70	
100	84	
100	100	
200	93	
200	84	78
200	56	

C. Les taux de récupération de la ^{13}C-2,3,7,8-T_4CDD variaient en moyenne de 85 à 90% pour un échantillon dopé à 20 $ng.kg^{-1}$

V.1.4 APPAREILLAGE

A. Système CLHP Water modèle 6000 avec détection UV à 254 nm; élution dans du méthanol à 100%, au rythme de 1.0 $mL.min^{-1}$. Deux colonnes Spherisorb 5 µm ODS (Brownlee) de 4.6 x 250 mm, montées en série. Capacité de la boucle d'injection de l'échantillon, 100 µL.

B. Pour le contrôle, on utilise un chromatographe en phase gazeuse, Hewlett Packard modèle 5880 Level IV, à colonne capillaire, avec détecteurs à capture d'électrons au ^{63}Ni. Colonnes en silice fondue SP2100 de 25 m et SE54 de 25 m Hewlett Packard; débit du gaz porteur (hélium) 1.2 $mL.min^{-1}$. Température au plateur d'injection et au détecteur, 250°C. Variation de température comme suit:

	valeur initiale:	76°C
	valeur initiale:	1.0 min
Premier palier:	taux:	30C°.min^{-1}
	valeur finale:	180°C
	temps final:	5 min

Deuxième palier:	taux:	4C°.min^{-1}
	valeur finale:	250°C
	temps final:	5 min.

C. On a confirmé la fraction T_4CDD au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse à colonne capillaire (injecteur capillaire Hewlett Packard 18835) doublé d'un spectromètre de masse à faible résolution; modèle 5992A de Hewlett Packard, fonctionnant en mode ion particulier (SIM), colonne en silice fondue SP2100, de 25 m; plateur d'injection, 250°C; gaz porteur, hélium; débit, 2.0 mL.min^{-1}; énergie d'ionisation, 70 eV. Variation de température:

	valeur initiale:	76°C
	temps initial:	1 min
Premier palier:	taux:	16°C.min^{-1}
	valeur finale:	190°C
	temps final:	1 min
Deuxième palier:	taux	5°C.min^{-1}
	valeur finale:	250°C
	temps final:	10 min

On a détecté les ions à m/e 319.9, 321.9 et 323.9 pour les T_4CDD d'origine et 332 pour la ^{13}C-2,3,7,8-T_4CDD.

Voici les critères ayant servi à confirmer la présence de la 2,3,7,8-T_4CDD:

1. temps de rétention de CG/SM avec colonne capillaire précise à ± 0.1 min près;
2. rapports isotopiques 320/322/324 précis à ± 10% près;
3. bon temps de rétention et bonne valeur m/e 332 pour étalon interne marqué au ^{13}C;
4. rapport signal:bruit de 4:1 au moins.

V.1.5 REACTIFS

A. Gel de silice: acide silicique de qualité chromatograhie, granulométrie 100/200, disponible chez Bio-Rad.

B. Alumine: oxyde d'aluminium de qualité chromatographie, granulométrie 100/200, disponible chez Bio-Rad.

C. Tous les solvants sont de marque Caledon, distillés sous verre de qualité pesticide, à l'exception du méthanol (Caledon-qualité CLPE)

D. Préparation des garnissages avec 22% H_2SO_4:silice, 44% H_2SO_4: silice et alumine effectuée exactement comme décrit dans Lamparski et coll. (1979).

E. Nettoyage de la verrerie:

i) laver avec solution savonneuse biodégradable DECON,
ii) rincer à grande eau, puis avec eau distillée,
iii) rincer avec 15 x 10 mL d'acétone, de méthanol et de dichlorométhane,
iv) utiliser immédiatement ou entreposer avec dichlorométhane; rincer plusieurs fois au dichlorométhane, puis utiliser immédiatement.

F. Nettoyer l'azote gazeux employé pour l'évaporation ou pour la préparation des garnissages comme décrit dans Lamparski et coll. (1979).

V.1.6 ETALONS

1. 1,2,3,4-T_4CDD, disponible chez Analabs, Inc.
2. 2,3,7,8-T_4CDD, synthétisée sur place
3. ^{13}C-2,3,7,8-T_4CDD (98% ^{13}C), disponible chez Kor Isotopes Cambridge, Mass.

V.1.7. COMMENTAIRES

Comme il n'est pas facile de se procurer les 22 isomères T_4CDD, la présente méthode n'a été validée que pour la 1,2,3,4-T_4CDD et la 2,3,7,8-T_4CDD. On ne peut donc pas soutenir qu'elle permet de caractériser spécifiquement la 2,3,7,8-T_4CDD. On tente d'obtenir les 22 isomères en vue de valider la méthode pour tous les homologues T_4CDD.

V.2 EAUX BRUTES ET EAUX TRAITEES

V.2.1 INTRODUCTION

La méthode d'analyse mise au point pour détecter et doser les T_4CDD dans les eaux brutes et l'eau potable, comprend une simple extraction au pentane d'une heure avec agitation tourbillonnaire, suivie de la réduction jusqu'à 0.05 mL de l'extrait de pentane sous un courant d'azote ultra-pur.

On contrôle la présence de 2,3,7,8-T_4CDD dans l'extrait de pentane par CG/SM double, puis on la confirme par CG cap/SMFR (limite de détection: 1 $ng.kg^{-1}$).

V.2.2 ANALYSE

V.2.2.1 Extraction et nettoyage

Comme la plupart des extraits d'eau brute ou d'eau traitée présentaient des tracés CE "propres", il n'était pas nécessaire de poursuivre le nettoyage de l'échantillon. Par contre, en présence de contamination, l'extrait de pentane a été séché à l'air jusqu'à siccité, puis dilué jusqu'à 80 µL avec méthanol de qualité CLPE (Caledon). On a injecté les 80 µL dans un CLPE PI, puis on a recueilli la 2,3,7,8-T_4CDD dans une fiole jaugée contenant 1 mL d'hexane, entre la 12.5^e min et la 14.5^e min.

Lorsqu'on utilise une solution aqueuse de bicarbonate de sodium à 1%, l'hexane forme la couche supérieure. On l'enlève puis on procède à une deuxième extraction. On réuni les fractions d'hexane puis on les sèche à l'air dans un flacon Reacti-vial Pierce. On dilue l'échantillon dans 0.05 mL d'iso-octane pour le contrôle et la confirmation par CG/SM.

V.2.2.2 Contrôle par chromatographie et confirmation par CG/SM

voir V.1.2.2

V.2.3 RECUPERATION

A 4 ng.kg, on a obtenu un taux de récupération moyen de 104% (n = 5; e.t. ± 8) pour la 1,2,3,4-T_4CDD, et à 8 ng.kg un taux de 108% (n = 5; e.t. ± 4).

V.2.4 APPAREILLAGE

voir V.1.4.

V.2.5 REACTIFS

voir V.1.5.

ANNEXE VI.O

METHODES D'EXTRACTION ET DE NETTOYAGE UTILISEES PAR AGRICULTURE CANADA POUR DOSER LES PCDD DANS LE PENTACHLOROPHENOL ET LE TETRACHLOROPHENOL
(voir Annexe III-A.1 pour l'évaluation)

Fournies par W.P. COCHRANE, J. SINGH et J. SCOTT

VI.1 METHODE DE DOSAGE DES H_6-, H_7- et O_8CDD dans le P_5CP et le T_4CP

A. Préparer une colonne d'alumine neutre (alumine d'adsorption Fisher A-540 activée à 110°C pendant une nuit) en utilisant une colonne en verre de 60 cm x 2.0 cm d.i., munie d'un robinet en téflon. Verser environ 50 mL de benzène dans la colonne, et à l'aide d'une tige en verre, pousser un petit morceau de laine de verre au fond de la colonne en s'assurant que toutes les bulles d'air ont été éliminées. Introduire du sable Ottawa Standard sur une hauteur de 1 cm environ au-dessus de la laine de verre. Remplir la colonne au trois-quarts avec du benzène. Verser lentement 50 g d'alumine dans la colonne tout en laissant le solvant éluer lentement, de façon à obtenir un lit bien compact et uniforme d'alumine. Rincer les parois intérieures de la colonne pour enlever les particules qui y adhèrent. S'assurer que le solvant dépasse de quelques cm le dessus de l'alumine, puis verser du Na_2SO_4 anhydre sur une hauteur de 1 cm sur l'alumine. Rincer les parois et laisser le niveau du solvant baisser juste un peu sous la surface supérieure de la couche de sulfate.

B. Peser avec précision 2 g environ de P_5CP (ou T_4CP) et dissoudre dans 5 mL de benzène en agitant. On peut ajouter une petite quantité de méthanol pour faciliter la dissolution. Noter la masse de l'échantillon.

C. Mettre quantitativement la solution sur la colonne (laver le contenant avec 3 x 5 mL de benzène des 150 mL qui serviront à l'élution).

D. Faire passer en tout 150 mL de benzène dans la colonne, jeter les premiers 30 mL et recueillir le reste dans un ballon à fond rond muni d'un bouchon en verre rodé 24/40. Concentrer la fraction jusqu'à 102 mL sous pression réduite.

E. Préparer une colonne d'alumine alcaline (alumine alcaline Woelm, activité I, comme telle) en utilisant une colonne en verre de 25 cm x1.5 cm de d.i. munie d'un robinet en téflon. Verser 10 mL environ d'hexane dans la colonne. A l'aide d'une tige en verre, pousser un petit morceau de laine de verre au fond de la colonne en s'assurant que toutes les bulles d'air ont été éliminées. Introduire du sable Ottawa Standard sur une hauteur de 0.5 cm environ au-dessus de la laine de verre. Remplir la colonne presque complètement. Verser lentement 15 g d'alumine dans la colonne en laissant le solvant éluer lentement de façon à obtenir un lit bien compact et uniforme d'alumine. Rincer les parois intérieures de la colonne pour enlever les particules qui y adhèrent. S'assurer que le solvant dépasse de quelques cm le dessus de l'alumine, puis verser du Na_2SO_4 anhydre sur une hauteur de 0.5 cm. Rincer les parois et laisser le niveau du solvant tomber juste sous la surface supérieure de la couche de sulfate.

F. Transférer quantitativement le résidu de l'étape de concentration sur la colonne d'alumine en lavant trois fois le flacon avec 2 mL d'hexane.

G. Eluer la colonne de la façon suivante:

1. 100 mL CH_2Cl_2:hexane 2%
2. 80 mL CH_2Cl_2:hexane 2%

Jeter la première fraction et recueillir la deuxième dans un ballon à fond rond de 125 mL.

H. Concentrer la fraction jusqu'à 1-2 mL sous pression réduite.

I. Transférer quantitativement le résidu dans un tube à centrifuge gradué de 15 mL en lavant trois fois avec 2 mL de benzène. Sécher le résidu sous un léger courant d'azote tout en réchauffant au bain-marie.

J. Reprendre le résidu avec 2.0 mL de xylène avec agitation tourbillonnaire et chauffage au bain-marie.

K. Pour les besoins du dosage, on peut utiliser un rapport de dilution de 1:10 en prélevant 100 µL de la solution d'échantillon, en transférant dans un tube à centrifuger gradué de 5 mL, puis en évaporant jusqu'à siccité sous un léger courant d'azote avant de reprendre dans 1 mL de xylène.

NOTE: Toutes les PCDD présentes dans l'échantillon seront obtenues ainsi. On a confirmé par CG/SM la présence de H_6-, H_7- et O_8CDF dans des échantillons obtenus de cette façon. Leur ressemblance structurale avec les PCDD laisse penser qu'on pourrait aussi obtenir tous les PCDF présents grâce à cette méthode.

VI.2 METHODE DE DOSAGE DES H_6-, H_7- et O_8CDD dans le NaP_5CP

NOTE: Voir méthode de dosage dans P_5CP et T_4CP.

A. Peser avec précision 2.0 g environ de NaP_5CP et dissoudre en agitant avec 100 mL de H_2O dans un erlenmeyer de 250 mL. Verser la solution aqueuse dans une ampoule à décanter de 250 mL.

B. Rincer avec 25 mL de CH_2Cl_2 et verser dans l'ampoule à décanter. Agiter vigoureusement pendant 1-2 min pour bien mélanger les deux phases. Laisser les phases se séparer et soutirer la phase organique (inférieure) dans un erlenmeyer propre de 125 mL.

C. Répéter deux fois l'étape B et réunir les couches organiques. Jeter la phase aqueuse. Verser la portion organique dans l'ampoule à décanter (ainsi que les 10 mL d'hexane ayant servi aux deux lavages) et laver deux fois avec 20 mL H_2O (la première fois, on soutire la phase organique dans l'erlenmeyer de 125 mL qui contenait auparavant la portion organique. On jette la couche aqueuse, puis on remet la portion organique dans l'ampoule à décanter avec les 10 mL d'hexane ayant servi aux deux lavages).

D. Lorsque les deux phases se sont séparées (après le deuxième lavage), préparer un entonnoir de taille moyenne. Insérer dans la tige un morceau de laine de verre et ajouter 15 g de Na_2SO_4 anhydre. Pré-rincer le sulfate avec 10 mL environ d'hexane. Placer l'entonnoir au-dessus d'un ballon à fond rond de 250 mL. Faire passer lentement la couche organique. Dès que la couche organique est sortie de l'ampoule à décanter, jeter l'eau de lavage et rincer l'ampoule avec 2 x 5 mL d'hexane. Lorsque toute la fraction organique est passée dans l'entonnoir, rincer l'ampoule deux fois avec 10 mL d'hexane et verser dans le ballon à fond rond.

E. Concentrer la portion organique jusqu'à 1-2 mL sous pression réduite et partager le résidu. Traiter l'échantillon comme décrit dans la méthode pour le P_5CP et le T_4CP, en commençant à l'étape E.

VI.3 METHODE DE DOSAGE DES M_1-, D_2-, T_3- et T_4CDD DANS LE P_5CP ET LE T_4CP EN PRESENCE DE H_6-, H_7-, ET O_8CDD A DES CONCENTRATIONS BEAUCOUP PLUS ELEVEES

NOTE: Il est nécessaire d'effectuer séparément l'analyse des quatre premiers et des trois derniers groupes de PCDD, et ce pour les raisons que voici: dans le cas des échantillons de P_5CP, les concentrations des PCDD des trois derniers groupes sont bien supérieures au seuil de détection de 1 $\mu g.kg^{-1}$, car elles varient de 1 $mg.kg^{-1}$ pour la H_6-, à 250 $mg.kg^{-1}$ pour les O_8CDD; pour déterminer la présence des PCDD des quatre premiers groupes, et spécialement des T_4CDD, aux concentrations de l'ordre de $\mu g.kg^{-1}$, le volume final de l'échantillon doit nécessairement être de 100 µL. A cette concentration, les trois derniers groupes des PCDD, en particulier les O_8CDD, sont insolubles même dans le meilleur solvant (le xylène, la solubilité des O_8CDD dans ce solvant est de 3.575 $g.L^{-1}$ (IARC 1977); les caractéristiques CG des PCDD sont telles que pour améliorer la résolution et diminuer les résidus ou l'entassement des pics et réduire la durée de l'analyse, des conditions différentes de celles pour H_6-, H_7- et O_8 sont nécessaires pour les homologues M_1- à T_4-.

Notons que le groupe P_5CDD n'est ni mentionné ni dosé car l'absence d'étalons rend impossible toute comparaison et que les P_5CDD n'étaient pas incluses dans les objectifs analytiques.

A. Voir méthode pour P_5CP, T_4CP et NaP_5CP pour la préparation des échantillons et leur traitement.

B. Mettre le résidu sur la colonne d'alumine alcaline et éluer avec:

1. 100 mL CH_2Cl_2/hexane(2%)
2. 100 mL CH_2Cl_2/hexane(5%)
3. 80 mL CH_2Cl_2/hexane(10%)

Jeter la fraction 1 et prélever fractions 2 + 3 dans un ballon à fond rond de 250 mL.

C. Traiter l'échantillon comme décrit dans la méthode.

VI.4 ANALYSE PAR CG-SM

On a utilisé une colonne en verre de 1 m x 6 mm d.e. (2.0 mm d.i.) garnie de SE-30 Ultraphase 3% sur Chrom. 750 de granulométrie 80/100, et un spectromètre de masse quadripolaire Finnigan 4000 muni d'un système de traitement des données INCOS. L'analyse a été effectuée à 250°C en conditions isothermes avec un débit d'hélium de 30 $mL.min^{-1}$. On a détecté les PCDD en suivant des masses bien précises (m/e 320 et 322 pour T_4-, 390 et et 392 pour H_6-, et 426 pour H_7- et 458 et 460 pour les O_8CDD). On a identifié les isomères par analyse SMHR en se servant de leur composition élémentaire et des modes de fragmentation. La limite inférieure de détection était de 10 $\mu g.kg^{-1}$.

Dans le cas de l'analyse par CG/SMHR, le chromatographe était muni d'une colonne en verre de 2 m x 6 mm garnie de SE-30 3% sur Chrom 750 (granulométrie 80/100) ou de OV-17 3% sur Chrom 750; la détection était assurée par un SM-50 Kratos relié au CO par un séparateur-vaporisateur en verre à une étape. Pour les T_4CDD, on a détecté les ions simples à 321.8936 avec un pouvoir de résolution de 10,000 (vallée de 10%); la température était de 250°C à la source et de 300°C dans le séparateur; le courant d'émission était de 500 μA; le potentiel d'accélération de 8.0 kV; et la limite de détection de 20 x 10^{-12} g. Le système de traitement INCOS a permis d'obtenir des données en balayage complet avec un pouvoir de résolution de 10,000 pour les H_6-, H_7- et O_8CDD. Les principaux pics du groupe isotopique chloré se trouvaient tous à ± 10 $ng.kg^{-1}$ près de la bonne valeur de masse.

ANNEXE VII.0

DESCRIPTION D'UN LABORATOIRE DESTINE A L'ANALYSE DE CONTAMINANTS DANGEREUX (PCDD/PCDF)[α]

Fournie par H. TOSINE

[α] Le fait de publier la présente Annexe ne signifie pas que les auteurs soient nécessairement d'accord avec les méthodes qu'elle contient. (Voir section 4.0 pour des commentaires détaillés)

VII.1 INTRODUCTION

Au cours de la dernière moitié de 1979, on a demandé à la Direction des services d'analyse du Ministère de l'Environnement de l'Ontario de mettre sur pied des installations destinées au dosage d'ultra-traces de PCDD et de PCDF.

Comme le contrôle des PCDD dans des échantillons environnementaux est devenue une tâche urgente, possédant maintenant un caractère politique, on disposait de relativement peu de temps pour étudier les critères régissant de telles installations. Voici donc ce que nous avons fait pour étudier les mesures de sécurité lors de la mise sur pied d'un laboratoire destiné au dosage des toxines à l'état de traces:

1. On a consulté la plupart des laboratoires d'analyse des PCDD et des PCDF en Amérique du Nord pour connaître leurs mesures de sécurité;

2. On a fait une étude de la littérature sur les mesures de sécurité dont il faut tenir compte avant de concevoir un laboratoire d'analyse de substances carcinogènes. On a ainsi tiré des observations susceptibles de s'appliquer aux produits chimiques dangereux;

3. On a rencontré des chercheurs de la Direction qui participaient à la mise sur pied d'un laboratoire de ce genre. On a noté et étudié divers points pouvant s'appliquer à un laboratoire d'analyse des PCDD.

Après avoir examiné toutes les données ainsi recueillies, on a tiré des plans en vue de transformer un laboratoire existant en laboratoire spécial pour produits très dangereux. On nous a accordé à cette fin trois pièces situées au sous-sol de l'aile réservée aux analyses dans l'édifice abritant la Direction des services d'analyse. Ce laboratoire avait déjà servi au dosage du plomb; il était donc isolé et disposait d'un système indépendant de ventilation.

Dans le présent rapport, on discutera donc des observations dont on a tenu compte pour modifier ce laboratoire en laboratoire pour produits dangereux, ainsi que des méthodes et pratiques utilisées pendant la manipulation de PCDD et de PCDF.

VII.2 PLAN DU LABORATOIRE

VII.2.1 ACCES LIMITE

Le laboratoire se trouve au sous-sol dans une zone peu fréquentée. Néanmoins, nous avons mis des affiches bien en vue à l'extérieur

indiquant "Contaminants dangereux - personnel autorisé seulement". Les deux seules portes du laboratoire sont toujours verrouillées "médicalement" (système de verrouillage sans passe-partout). Seuls cinq employés supérieurs possèdent une clé du système. Personne n'a le droit d'entrer au laboratoire sans l'autorisation du superviseur ou en l'absence d'un des membres de l'équipe.

A l'entrée du laboratoire, une affiche signale aux visiteurs qu'ils doivent porter des vêtements protecteurs spéciaux qui leur sont fournis (sarraus, gants chirurgicaux et lunettes de sécurité).

VII.2.2 AMENAGEMENT DU LABORATOIRE

Le laboratoire comprend trois pièces séparées (Figure VII-1). Dans les pièces A et B sont effectués les travaux peu dangereux: préparation d'échantillons, extraction et nettoyage, nettoyage et activation des produits chimiques, nettoyage de la verrerie et analyses, entreposage des produits chimiques, des solvants et des déchets.

Dans la pièce C, séparée de la pièce B par une porte, se trouvent les appareils d'analyse. C'est là qu'on concentre les échantillons et qu'on les analyse.

On peut entrer dans le laboratoire par deux portes, celle de la pièce B et celle de la pièce C.

(1) CONFINEMENT DES VAPEURS ET EVACUATION DES REJETS GAZEUX

a. Hottes

Les pièces B et C sont munies d'une hotte dans laquelle la vitesse linéaire de l'air est de 150 pi.min^{-1} lorsque la fenêtre est ouverte à moitié. Lorsque cette dernière est complètement ouverte, la vitesse du courant de d'air tombe à 85 pi.min^{-1}. Ces hottes sont reliées à un système de filtration décrit ci-après.

b. Evacuation des rejets gazeux

Toutes les sorties des appareils analytiques qui pourraient laisser s'échapper des vapeurs de PCDD dans l'air ambiant sont directement reliées à des conduites en acier inoxydable munies du système de filtration décrit ci-après.

c. Boîte à gants

De conception modulaire, ce type de boîte est étanche et fonctionne sous pression négative. Elle est pourvue de gants en néoprène de la longueur du bras. Les gaz dégagés dans la boîte sont entraînés directement dans une conduite en acier inoxydable vers la conduite d'évacuation de la hotte.

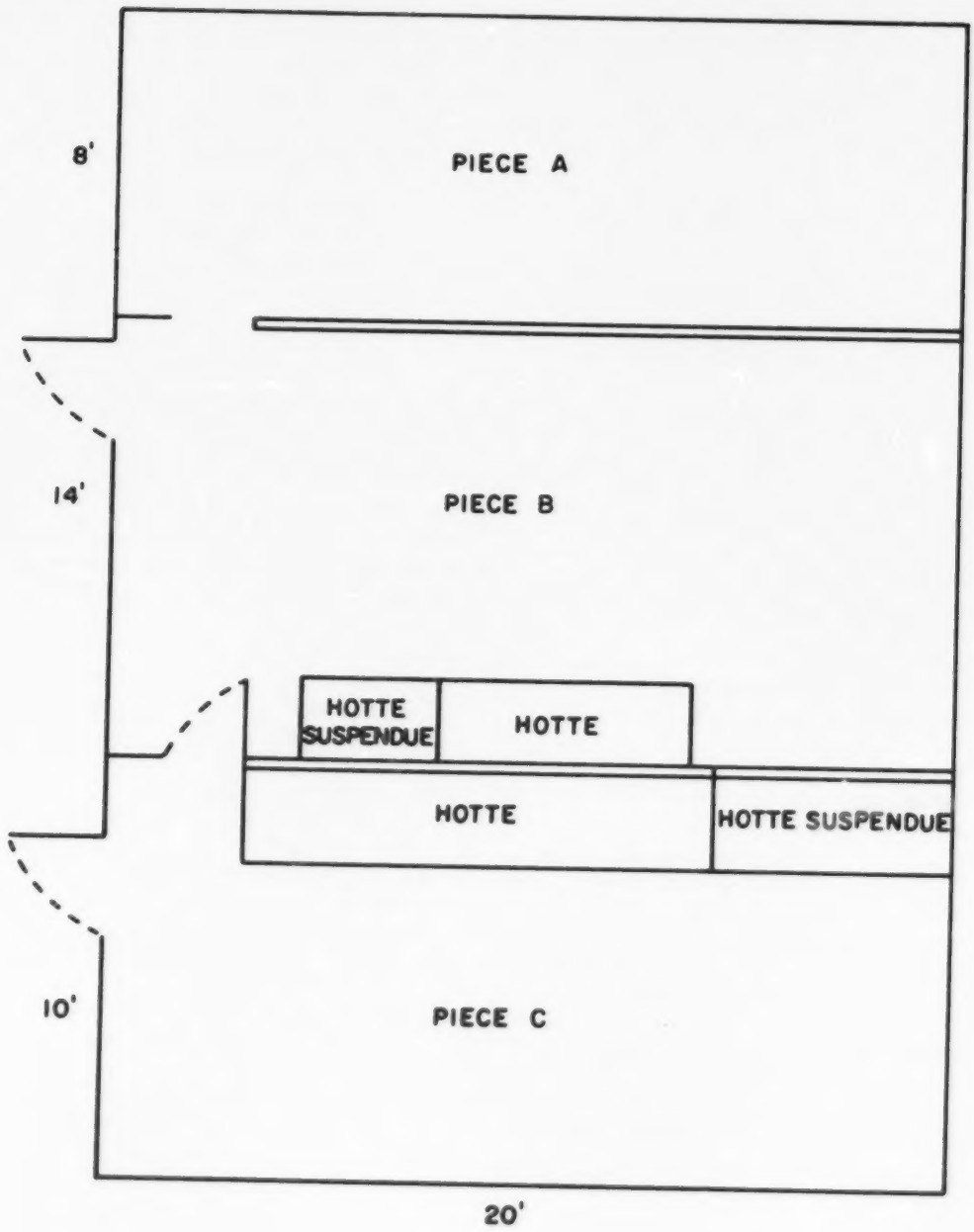


Figure VII-1. Plan du laboratoire pour contaminants dangereux.

d. Hottes suspendus

Le laboratoire contient deux hottes suspendues, une dans la pièce B, l'autre dans la pièce C. L'efficacité de leur courant n'est pas aussi grande que celle des autres hottes. Par conséquent, les travaux effectués sous les hottes suspendues ne devront demander que peu de ventilation. On entoure actuellement de cloisons la hotte de la pièce; l'enceinte ainsi obtenue servira pour manipuler des solvants (p. ex., pour rincer la verrerie). La hotte suspendue de la pièce C n'est pas utilisée pour le moment.

e. Unité filtrante et courant d'air

L'air évacué par les hottes, les appareils et la boîte à gants passe à travers un filtre très efficace pour particules (HEPA), puis à travers un filtre à adsorption sur carbone (CA). L'unité filtrante HEPA-CA se remplace et s'entretient facilement sans risquer d'exposer le personnel ou de contaminer l'environnement.

La capacité d'adsorption du carbone du filtre sera contrôlée d'abord pendant six mois de la façon suivante: on vérifiera la capacité d'adsorption en faisant passer des produits organiques chlorés de concentrations connues et des solvants chlorés sur une portion (p. ex. 500 g) de carbone tirée du filtre, puis en analysant l'effluent. On contrôlera aussi l'air rejeté par ce système en installant un échantillonneur d'air à la sortie de la conduite, sur le toit, et en contrôlant toutes les particules ou produits volatils qui s'échappent du filtre. Cette surveillance s'exercera d'abord pendant six mois.

L'air provenant des deux hottes suspendues est rejeté directement dans l'atmosphère. Le laboratoire est sous pression réduite. Ainsi, l'air circule du corridor vers le laboratoire, à travers les systèmes de filtration, puis vers l'atmosphère.

(2) CONDUITES A VIDE

Les conduites servant à faire le vide sont isolées par un piège à liquide empêchant les contaminants dangereux d'entrer dans le réseau central de distribution d'eau.

(3) TUYAUTERIE

Etant donné qu'on ne rejette aucun déchet dans les éviers, ceux-ci ne sont pas munis de pièges à adsorption sur carbone.

(4) ELECTRICITE

Le chromatographe en phase gazeuse/spectromètre de masse, le système de filtration et tout le système d'éclairage sont branchés sur un circuit indépendant comportant une génératrice d'urgence indépendante.

VII.3 METHODES DE LABORATOIRE

VII.3.1 MANIPULATION DES ETALONS

Les solutions étalons (volume maximum de 10 mL) de congénères de PCDD sont parafées, datées, introduites dans des fioles jaugées ou les flacons de couleur ambre munies d'un bouchon à soupape mininert et entreposées dans un congélateur verrouillé auquel n'ont accès que les employés autorisés. Seuls les étalons de concentration de l'ordre du $pg.mL^{-1}$ sont présents dans les lieux de travail.

La concentration des solutions mères ne dépasse pas 100 $ng.mL^{-1}$.

On doit tenir une liste de toutes les sortes d'isomères présents dans le laboratoire et de leurs concentrations respectives.

VII.3.2 MANIPULATION DES ECHANTILLONS

Les extraits d'échantillons concentrés sont stockés dans des flacons Reacti-vial Pierce de 0.1 mL et conservés au congélateur jusqu'à l'analyse. Si l'on prévoit un entreposage prolongé, après l'analyse, les échantillons sont étiquetés, introduits dans des ampoules ambrées et conservés au congélateur jusqu'à leur utilisation.

VII.3.3 TRANSPORT A L'INTERIEUR DE L'IMMEUBLE

Pour transporter des extraits concentrés ou dilués d'un laboratoire à un autre à l'intérieur de l'immeuble, placer les flacons Reacti-vial Pierce dans des contenants spéciaux destinés au transport, les fermer avec du ruban gommé, puis les placer dans un contenant en plastique. Seuls les employés autorisés ont le droit de s'occuper du transport des échantillons.

Le contenant extérieur doit porter la mention "Danger-produit chimique dangereux".

VII.3.4 TRANSPORT A L'EXTERIEUR

Placer les extraits concentrés et les solutions étalons dans des contenants qui, on l'a démontré, restent intacts pendant le transport, comme des flacons Reacti-vial Pierce entourés de mousse. Mettre ensuite dans un contenant incassable de taille appropriée. Mettre ce contenant dans une boîte convenablement rembourrée, la fermer hermétiquement et l'étiqueter "Fragile-produit chimique dangereux". Une lettre accompagnant la boîte fait état des dangers que comporte la manipulation de ces produits chimiques.

On ne sait pas encore si les règlements de la Commission Canadienne des Transports prévoient l'expédition de PCDD et de PCDF par la poste ou par d'autres services d'expédition. Si de tels règlements n'existent pas, il faudrait prévoir leur élaboration.

VII.3.5 ENTRETIEN

Aucun employé d'entretien n'est autorisé à entrer dans le laboratoire lorsqu'on y utilise des dioxines ou des furanes chlorés. On a prévu une certaine période, chaque semaine, pendant laquelle échantillons et étalons sont enlevés, pour permettre aux employés de passer une vadrouille humide. Ces employés n'époussettent pas les tables de travail et les hottes.

Les rejets de papier (p. ex., le papier graphique des appareils) sont mis dans des sacs en plastique noir qu'on sort juste avant l'incinération. Les déchets constitués de pipettes jetables, de gants chirurgicaux, de produits de garnissage de colonne, de laine de verre, etc. sont éliminés de la façon suivante: ils sont d'abord jetés dans des sacs en plastique épais de couleur noire (ne pouvant être percés par des pipettes ou d'autres pièces de verrerie) placés dans une grande poubelle munie d'un couvercle, situé sous une sortie de ventilation. Cette poubelle doit être constamment fermée, bien entendu sauf lorsqu'on l'utilise. Lorsque le sac est plein, il est fermé hermétiquement puis transporté par les employés du laboratoire dans une enceinte grillagée fermée à clé, jusqu'à ce qu'on puisse incinérer son contenu.

On prévoit actuellement construire une chambre de décontamination UV où séjourneraient pendant une nuit tous les produits provenant du laboratoire (sacs, bouteilles de solvant, etc.) pour que tous les PCDD et PCDF pouvant se trouver sur les parois extérieures des contenants soient déchlorés.

VII.3.6 EVACUATION DES SOLVANTS

En raison des grandes quantités de solvants nécessaires au lavage de la verrerie et parce que l'élimination des contaminants dangereux par incinération n'est pas approuvée, il a fallu instituer un autre procédé d'évacuation des solvants. En voici la description:

On distille les solvants et on décompose les résidus par irradiations UV pendant 24 heures. On élimine de la façon normale les solvants distillés dans lesquels on contrôle périodiquement les PCDD. On contrôle aussi les PCDD dans les résidus, puis on les élimine avec les déchets contaminés par des PCDD.

VII.3.7 DECONTAMINATION

La hotte de la pièce C dans laquelle on manipule les échantillons et les étalons concentrés est décontaminée pendant la nuit à l'aide d'une lampe germicide UV à fonctionnement automatique.

VII.3.8 SECURITE PERSONNELLE

On a mis en oeuvre un programme de contrôle médical pour tous les employés travaillant dans le laboratoire pour produits dangereux. Heureusement, jusqu'à maintenant, tous ont subi un examen médical complet avant de commencer à travailler dans le laboratoire pour contaminants dangereux. Ces dossiers serviront de base à un contrôle continu. Le contrôle et l'évaluation des résultats ont été confiés au Service de santé des employés du Ministère de l'Environnement. Voici les analyses et examens médicaux qu'ils comportent:

radiographie pulmonaire
électrocardiogramme
analyse d'urine complète
analyse du sérum sanguin

VII.3.8.1 Analyse du sérum sanguin

L'analyse du sérum sanguin est la façon la plus satisfaisante pour dépister les symptômes précoces d'une maladie. On effectue des tests approfondis par analyse multiple séquentielle (SMA). Cette analyse comporte les tests suivants:

(1) FONCTION HEPATIQUE

a) Protéines totales

La concentration des protéines permet d'établir la pression osmotique du plasma. Elle dépend:

- de l'état nutritionnel
- de la fonction hépatique
- de la fonction rénale

b) Albumine

sa concentration est élevée dans les cas de
- déshydratation
- choc

sa concentration est plus faible dans les cas de
- malnutrition
- troubles rénaux aigus ou chroniques
- insuffisance hépatique aiguë ou chronique
- leucémie

c) Phosphatase alcaline

sa concentration est élevée
- chez les enfants (croissance osseuse normale)
- en présence de maladie des os (rachitisme)
- en cas d'obstruction du canal hépatique
- en cas de maladie du foie
- en cas de grossesse

sa concentration diminue dans les cas
- d'hypothyroïdie
- de croissance retardée chez les enfants

d) Bilirubine

La dégradation de l'hémoglobine donne de la bilirubine, qui est synthétisée dans le foie et excrétée dans la bile.

sa concentration est élevée dans les cas
- d'hépatite aiguë ou chronique
- d'obstruction du canal cholédoque
- de réactions toxiques aux drogues, aux produits chimiques et aux toxines

e) S.G.O.T. (Glutamate-oxaloacétate-transaminase-sérique)

Ce sont les enzymes intracellulaires intervenant lors du métabolisme des acides aminés et des hydrates de carbone. Leur concentration est élevée dans les muscles, le foie et le cerveau. Le dosage de ces enzymes dans le sang permet de déceler une nécrose ou une maladie, spécialement dans les tissus cités.

leur concentration est élevée dans les cas
- d'infarctus du myocarde
- d'infections aiguës ou d'hépatite toxique
- de cirrhose
- de tumeur hépatique
- de dystrophie musculaire
- ces substances sont aussi activées par de nombreux médicaments dont les stéroïdes, les antibiotiques, les contraceptifs oraux, l'aspirine, la codéine, la morphine.

leur concentration diminue dans les cas
- d'avitaminose B_{12}
- de grossesse

(2) FONCTION RENALE

a) Azote-urée

L'urée est le produit final du métabolisme des protéines. Elle est excrétée par les reins.

sa concentration est élevée dans les cas
- de troubles rénaux aigus ou chroniques
- d'obstruction de l'urètre
- les antibiotiques et les diurétiques font monter sa concentration

sa concentration diminue dans les cas
- de défaillance hépatique

b) Acide urique

L'acide urique est le produit final du métabolisme des protéines. Il est excrété par les reins.

sa concentration est élevée dans les cas
- de goutte
- de toxémie ou de grossesse

sa concentration diminue en cas
- d'hépatite aiguë

c) Créatinine

La créatinine est aussi excrétée par les reins.

sa concentration est élevée dans les cas
- d'insuffisance rénale aiguë ou chronique
- d'obstruction de l'urètre

d) Cholestérol

Le cholestérol détermine les fonctions métaboliques. Il est associé au métabolisme des lipides.

sa concentration est élevée dans les cas
- de diabète mal traité
- de troubles rénaux
- d'hépatite chronique
- de cirrhose

sa concentration diminue dans les cas
- d'hépatite aiguë
- d'infections aiguës
- d'amnésie et de malnutrition

(3) METOBOLISME OSSEUX

a) Calcium

Sa concentration est élevée dans les cas
- d'hyperparathyroïdie
- de sécrétion d'une hormone par des tumeurs malignes
- d'une survitaminose D
- de propagation du cancer au tissu osseux

Sa concentration diminue dans les cas
- d'hypoparathyroïdie
- d'avitaminose D (rachitisme)
- d'insuffisance rénale
- de maladie coeliaque

b) Phosphore inorganique

La concentration de phosphate inorganique dans le plasma est liée à la glande parathyroïde, à l'absorption intestinale, à la fonction rénale et à l'alimentation.

Sa concentration est élevée dans les cas
- d'insuffisance rénale
- d'hypoparathyroïdie

Sa concentration diminue dans les cas
- d'hyperparathyroïdie
- de rachitisme
- d'ingestion d'antiacides
- d'alcoolisme chronique
- de grossesse parfois.

aussi,

c) Phosphate alcalin 1(a) ci-dessus

d) Protéines totales 1(a) ci-dessus

e) Albumine 1(b) ci-dessus

(4) CONTRÔLE DES LIPIDES

a) Lipides

Voir paragraphe sur le cholestérol 2(d) ci-dessus et celui qui suit 4(b) sur les triglycérides pour le contrôle de tous les lipides.

b) Triglycérides

Liés à l'absorption de gras.
Leur concentration est élevée dans les cas
- de diabète
- de troubles rénaux
- d'alcoolisme chronique
- de stress

Leur concentration diminue dans les cas
- de malnutrition
- de malabsorption

plus

c) Cholestérol 2(d) ci-dessus

(5) LDH (LACTATE-DESHYDROGENASE)

Sa concentration est élevée dans les cas
- de maladies accompagnées de nécrose tissulaire, en particulier au niveau du coeur, des reins, des muscles du squelette, du foie et des poumons
- utile pour confirmer les troubles au niveau du myocarde
- élevée durant la phase aiguë de l'hépatite

VII.3.8.2 Tests supplémentaires du sérum sanguin

Les tests supplémentaires non compris dans l'analyse multiple séquentielle (SMA) doivent inclure:

a) Glycémie à jeun (glucose)

Permet de déceler toute anomalie du métabolisme du glucose élevée dans les cas

- de diabète
- d'hyperthyroïdie
- de maladie hépatique, parfois

Diminue dans les cas

- d'hyperinsulinémie
- d'insuffisance surrénale
- d'insuffisance hépatique

b) Gamma-glutamul-transpeptidase (GGT)

Il s'agit d'un test extrêmement sensible comportant le dosage d'une enzyme du foie qui permet de dépister les défaillances du foie et les maladies obstructives du foie.

c) Numération sanguine complète et différentielle

On porte une attention spéciale aux résultats des tests sur la fonction hépatique et la GGT.

d) Antigène et anticorps hépatitiques

VII.3.8.3 Autres mesures de protection

En plus d'examiner les résultats de ces tests, on incite aussi les employés à faire part à l'infirmière de toute inquiétude au sujet de leur santé et à lui signaler tout changement à cet égard.

Au laboratoire, tout le personnel doit porter des vêtements chirurgicaux s'attachant dans le dos, des gants chirurgicaux jetables et des lunettes de sécurité. Ces vêtements doivent être enlevés à la sortie du laboratoire; le nettoyage est effectué à l'extérieur. Les vêtements sont placés dans des sacs combustibles spéciaux et expédiés dans un sac portant une marque rouge spéciale. On met le sac combustible directement à l'autoclave où il brûle, laissant seulement les vêtements stérilisés.

La manipulation d'échantillons et d'étalons concentrés se fait sous la hotte ou dans la boîte à gants.

Tout transvasement de liquide se fait à l'aide d'une seringue ou d'un dispositif mécanique pour prélèvement par pipette. Ne jamais pipetter avec la bouche. Il est interdit de manger, de boire, de fumer ou de garder de la nourriture dans le laboratoire.

VII.3.9 MESURES D'URGENCE

En cas d'accident au laboratoire, le personnel doit

1) alerter les autres employés qui se trouvent à proximité du lieu de l'accident;
2) quitter les lieux;
3) avertir l'agent de sécurité.

Si l'accident s'est produit sous la hotte, abaisser la fenêtre pour accroître la vitesse de l'air et ainsi diminuer les risques de contamination. Si possible, couvrir doucement de carbone le produit qui s'est répandu, pour l'absorber.

Il faut d'abord réduire au minimum l'exposition du personnel et prévenir les blessures. Par conséquent, en aucun cas, la sécurité du personnel ne doit être mise en danger pour sauver des produits ou protéger des installations.

Il faut attendre trente minutes environ pour que les aérosols puissent se reposer, avant d'entrer dans le laboratoire. Le nettoyage doit être effectué par des employés portant des vêtements de protection jetables appropriés. Après le nettoyage, les employés doivent se débarrasser des vêtements contaminés de la manière décrite plus haut.

ANNEXE VIII.0

LISTE DES ETALONS ANALYTIQUES DE PCDD ET DE PCDF DISPONIBLES DANS DIFFRENTS LABORATOIRES CANADIENS

Fournie par W.K. MARSHALL

SANTE ET BIEN-ETRE SOCIAL CANADA - ACTUELLEMENT DISPONIBLE AUPRES DE LA DIRECTION GENERALE DES ALIMENTS (H. MCLEOD)

PCDD	PCDF
M_1CDD	2,3,7,8-T_4CDF
2,7-D_2CDD	
2,3-D_2CDD	
1,2,4-T_3CDD	DF
2,3,7,8-T_4CDD	
1,2,3,4-T_4CDD	
Mélange de T_4CDD	
1,2,3,7,8-P_5CDD	
1,2,4,7,8-P_5CDD	
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	
1,2,3,6,7,9-H_6CDD	

Etalons disponibles pour échange; exigences relatives aux étalons inconnues.

ACTUELLEMENT DISPONIBLE AUPRES D'AGRICULTURE CANADA (W.P. COCHRANE)

PCDD	PCDF
1-M_1CDD	2,8-D_2CDF
2-M_1CDD	2,3,6,7-T_4CDF
2,7-D_2CDD	2,3,6,8-T_4CDF
1,2,4-T_3CDD	2,3,7,9-T_4CDF
1,3,7-T_3CDD	2,4,6,8-T_4CDF
2,3,7-T_3CDD	3,4,6,7-T_4CDF
1,2,3,4-T_4CDD	3,4,6,8-T_4CDF
1,3,6,8-T_4CDD	3,4,7,9-T_4CDF
1,3,7,9-T_4CDD	3,4,6,7,8-P_5CDF
2,3,7,8-T_4CDD	3,4,7,8,9-P_5CDF
1,2,3,4,7,8-H_6CDD	O_8CDF
1,2,3,6,7,8-H_6CDD	
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD	
O_8CDD	

Très peu d'étalons disponibles pour échange; pour obtenir plus de détails, entrer en communication avec le responsable.

Aurait besoin d'autres isomères T_3, T_4 et P_5CDD.

ACTUELLEMENT DISPONIBLE AUPRES D'ENVIRONNEMENT CANADA (H. TOSINE)

(i) cristaux

25 mg	DD	50 mg	DF
25 mg	1-M_1CDD	10 mg	3,6-D_2CDF
50 mg	2-M_1CDD	50 mg	O_8CDF
5 mg	2,3-D_2CDD		
50 mg	2,7-D_2CDD		
10 mg	1,2,4-T_3CDD		
50 mg	1,2,3,4-T_4CDD		
100 µg	^{13}C-2,3,7,8-T_4CDD		
50 mg	O_8CDD		

(ii) solution

100 $\mu g.mL^{-1}$ dans iso-octane:anisole

2,3,7,8-T_4CDD

1,3,6,9- "

1,3,7,9- "

1,3,6,8- "

SERVICE CANADIEN DE LA FAUNE

Emploie surtout la 1,2,3,4-T_4CDD; seules de très petites quantités d'autres PCDD sont disponibles.

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE SUR LES EAUX, A BURLINGTON ET DIRECTION GENERALE DES EAUX INTERIEURES, A BURLINGTON

N'ont fourni aucune liste d'étalons.

DISPONIBLE ACTUELLEMENT AUPRES DE LA DIRECTION GENERALE DE L'ASSAINISSEMENT DE L'AIR (B. LAO)

1-M_1CDD
2-M_1CDD
2,7-D_2CDD
1,2,4-T_3CDD
1,2,7,8-T_4CDD
1,3,7,8-T_4CDD
1,2,3,7-T_4CDD
1,2,3,4-T_4CDD
2,3,7,8-T_4CDD
$^{13}C_{12}$-2,3,7,8-T_4CDD
$^{37}Cl_4$-2,3,7,8-T_4CDD
1,2,3,7,8-P_5CDD
1,2,3,4,7,8-H_6CDD
1,2,3,4,6,7,8-H_7CDD
O_8CDD

2,8-D_2CDF
2,3,7,8-T_4CDF
O_8CDF

REFERENCES

ACS. 1980. Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry. Subcommittee on environmental analytical chemistry, W.B. Crummett (chairman), to Committee on environmental improvement. Anal. Chem. 52: 2242-2249.

Adamoli, P., Angeli, E., Bandi, G., Bertolotti, A., Bianchi, E., Bonifort, L., Camoni, I., Cattabeni, F., Colli, G., Colombo, C., Corradi, C., De Angelis, L., De Felice, G., Di Domenico, A., Di Muccio, A., Elli, G., Fanelli, R., Fittipaldi, A., Frigero, A., Galli, G., Grassi, P., Gualdi, R., Invernizzi, G., Jemma, A., Luciano, L., Manaro, L., Marinella, A., Merli, F., Nicosia, S., Rizzelo, F., Rossi, C., Rossi, G., Salvatore, G., Sampolo, A., Schmidt, F., Taggi, G., Tebaldi, E., Zaino, E. and Zapponi, G. 1978. Analysis of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin in the Seveso area. In Chlorinated phenoxy acids and their dioxins. Edited by C. Ramel. Ecol. Bull. 27: 31-38.

Albro, P.W. and Corbett, B.J. 1977. Extraction and clean-up of animal tissues for subsequent determination of mixtures of chlorinated dibenzo-ρ-dioxins and dibenzofurans. Chemosphere 6: 381-385 (see App. I-23).

Albro, P.W., Luster, M.I., Chae, K., Chaudhary, S.K., Clark, G., Lawson, L.A., Corbett, J.T. and McKinney, J.D. 1979. A radioimmunoassay for chlorinated dibenzo-ρ-dioxins. Toxicol. Appl. Pharmacol. 50: 137-146.

Aniline, O. 1973. Preparation of chlorodibenzo-ρ-dioxins for toxicological evaluation. Adv. Chem. Ser. 120: 126-135.

Baker, P.G., Hoodless, R.A. and Tyler, F.C. 1981. A review of the methods for the determination of polychlorodibenzo-ρ-dioxins and polychlorodibenzofurans in phenoxy alkanoic acid herbicides. Pestic. Sci. 12: 297-304.

Baughman, R. and Meselson, M. 1971. An improved analysis for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-ρ-dioxin. Presented at Amer. Chem. Soc. 162 Natl. meeting. 17 Sept. 1971. Wash., D.C. (MS 19 pp.) (see App. I-25).

Baughman, R. and Meselson, M. 1973. An analytical method for detecting TCDD (dioxin): levels of TCDD in samples from Vietnam. Environ. Health Persp. 5: 27-35 (see App. I-24).

Binks, R., Littler, J.S. and Cleaver, R.L. 1970. Tables for use in high resolution mass spectrometry. Haider and Sons Ltd., New York. Table 5, pp. 122.

Biros, F.J. 1970. Enhancement of mass spectral data by means of a time averaging computer. Anal. Chem. 42: 537-540.

Blair, E.H. (ed). 1973. Chlorodioxins - origin and fate. Adv. Chem. Ser. 120: 141 pp.

Blaser, W.W., Bredeweg, R.A., Shadoff, L.A. and Stehl, R.H. 1976. Determination of chlorinated dibenzo-p-dioxins in pentachlorophenol by gas chromatography-mass spectrometry. Anal. Chem. 48: 984-986 (see App. III-A.4).

Bovey, R.W. and Young, A.L. 1980. The science of 2,4,5-T and associated phenoxy herbicides. John Wiley and Sons, Toronto. 462 pp.

Bradlaw, J.A. and Casterline, J.L. 1979. Induction of enzyme activity in cell culture: A rapid screen for detection of planar polychlorinated organic compounds. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 62: 904-916.

Brenner, K.S., Mueller, K. and Sattel, P. 1972. Nachweis und bestimmung von 2,3,7,8-tetrachlor-dibenzo-p-dioxin in chlorsubstituierten phenoxyalkansäuren. J. Chromatogr. 64: 39-48 (see App. III-B.12).

Buser, H.R. 1975. Analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in chlorinated phenols by mass fragmentography. J. Chromatogr. 107: 295-310 (see App. III-A.8).

Buser, H.R. 1976. High-resolution gas chromatography of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Anal. Chem. 48: 1553-1557.

Buser, H.R. 1978. Analysis of TCDDs by gas chromatography-mass spectrometry using glass capillary columns. In Dioxin: Toxicological and chemical aspects. Edited by F. Cattabeni, A. Cavallaro, and G. Galli. S.P. Medical and Scientific Books, New York. pp 27-41 (see App. I-17).

Buser, H.R. and Bosshardt, H.P. 1976. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial pentachlorophenols by combined gas chromatography-mass spectrometry. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 59: 562-569 (see App. III-A.6).

Buser, H.R. and Rappe, C. 1978. Identification of substitution patterns in polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) by mass spectrometry. Chemosphere 7: 199-211.

Buser, H.R. and Rappe, C. 1980. High resolution gas chromatography of the 22 tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers. Anal. Chem. 52: 2257-2262.

Buser, H.R., Bosshardt, H.P., Rappe, C. and Lindahl, R. 1978. Identification of polychlorinated dibenzofuran isomers in fly ash and PCB pyrolyses. Chemosphere 7: 419-429 (see App. II-9).

Carello, M., Vietti, L. and Torazzo, P. 1979. Ricerca e determinazioni della 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD) in formulati commerciali a base di acido 2 (2,4,5 triclorofenossi) - Propionico (2,4,5 TP) en in terreni. Boll. Chim. d'Un. Ital. Lab. Prov. 5: 361-368 (see App. I-14 and III-B.5).

Carl, M. 1979. Internal laboratory quality control in the routine determination of chlorinated pesticide residues. Edited by H. Geissbuhler. Adv. Pestic. Sci: Proc. pp. 660-663.

Cattabeni, F., Cavallaro, A. and Galli, G. (eds). 1979. Dioxin: Toxicological and chemical aspects. S.P. Medical and Scientific Books, New York. 202 pp.

Cavallaro, A., Bandi, G., Invernizzi, G., Luciani, L., Mongini, E. and Gorni, A. 1980a. Sampling, occurrence and evaluation of PCDDs and PCDFs from incinerated solid urban waste. Chemosphere 9: 611-621 (see App. II-3).

Cavallaro, A., Bartolozzi, G., Carreri, D., Bandi, G., Luciani, L., Villa, G., Gorni, A. and Invernizzi, G. 1980b. A method for the determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin at ppt levels in vegetables by high resolution gas chromatography and low resolution mass spectrometry. Chemosphere 9: 623-628 (see App. I-11).

Chess, E.K. and Gross, M.L. 1980. Determination of tetrachlorodibenzo-p-dioxins by mass spectrometric metastable decomposition monitoring. Anal. Chem. 52: 2057-2061 (see App. I-8).

Chittim, B.G., Clegg, B.S., Safe, S.H. and Hutzinger, O. 1979. Chlorinated dibenzofurans and dibenzo-p-dioxins: Detection and quantitation in electrical equipment and their formation during the incineration of PCBs. Environment Canada. Contract Rpt. Contract No. OSS78-00067 (see App. III-C.1).

CNRC. 1978. (Version français en 1979). Herbicides phénoxy-analyse de leurs effets sur l'état de l'environnement accompagnée de critères scientifiques à l'égard de la 2,3,7,8-tétrachloro-dibenzo-p-dioxine (TCDD). Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement. Conseil national de recherches Canada. CNRC No. 16076. 452 pp.

CNRC. 1981. (Version français en 1982). Polychloro-dibenzo-p-dioxines. I. Critères relatifs à leurs effets sur l'homme et son environnement. Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement. Conseil national de recherches Canada. CNRC No. 18575. (A paraître).

Cochrane, W.P., Singh, J., Miles, W., Wakeford, B. and Scott, J. 1981a. Analysis of technical and formulated products of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid for the presence of chlorinated dibenzo-ρ-dioxins. In Impact of chlorinated dioxins and related compounds on the environment. Edited by O. Hutzinger, R.W. Frei, E. Merian and F. Pocchiari. Pergamon Press, Oxford. p. 209-213. (In Press) (see App. III-B.1).

Cochrane, W.P. Singh, J., and Scott, J. 1981b. Extraction and cleanup methods used by Agriculture Canada for PCDDs in pentachlorophenol and tetrachlorophenol. Appendix VI this document (see also App. III-A.1).

Crosby, D.G., Wong, A.S., Plimmer, J.R. and Woolson, E.A. 1971. Photodecomposition of chlorinated dibenzo-ρ-dioxins. Science 173: 748-749.

Crummett, W.B. 1979. The problem of measurements near the limit of detection. Ann. N.Y. Acad. Sci. 320: 43-47.

Crummett, W.B. and Stehl, R.H. 1973. Determination of chlorinated dibenzo-ρ-dioxins and dibenzofurans in various materials. Environ. Health Persp. 5: 15-25 (see App. III-A.10 and III-B.9.).

Cutie, S.S. 1981. Recovery efficiency of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-ρ-dioxin from active carbon and other particulates. Anal. Chim. Acta 123: 25-31.

DiDomenico, A., Meril, F., Boniforti, L., Camoni, I., Dimuccio, A., Taggi, F., Vergori, L., Colli, G., Elli, G., Gorni, A., Grassi, P., Invernizzi, G., Jemma, A., Lucian, L., Cattabeni, F., Deangelis, L., Galli, G., Chia Brando, C. and Fanelli, R. 1979. Analytical techniques for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-ρ-dioxin detection in environmental samples after the industrial accident at Seveso. Anal. Chem. 51: 735-740 (see App. I-13).

Dow Chemical Co. 1978. The trace chemistries of fire - a source of and routes for the entry of chlorinated dioxins into the environment. The Chlorinated Dioxin Task Force. Dow Chemical Co., Midland, Michigan. 46 pp. plus Appendices.

Edmunds, J.W., Lee, D.F., and Nickels, C.M.L. 1973. Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-1,4-dioxin in 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and 2,4,5-T alkyl ester herbicide. Pestic. Sci. 4: 101-105 (see App. III-B.10).

Eiceman, G.A., Clement, R.E., and Karasek, F.W. 1979. Analysis of fly ash from municipal incinerators for trace organic compounds. Anal. Chem. 51: 2343-2350 (see App. II-8).

Eiceman, G.A., Viau, A.C. and Karasek, F.W. 1980. Ultrasonic extraction of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and other organic compounds from fly ash from municipal incinerations. Anal. Chem. 52: 1492-1496 (see App. II-6).

Elvidge, D.A. 1971. The gas-chromatographic determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid ("2,4,5-T"), 2,4,5-T ethylhexyl ester, formulations of 2,4,5-T esters and 2,4,5-trichlorophenol. Analyst 96: 721-727 (see App. III-B.13).

Enviro Control Inc. 1981. TCDD (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin) Draft Rpt. prepared by Enviro Control Inc. Rockville, MD 20852. (MS 48 pp).

EPA. 1971. Standards of performance for new stationary sources. Fed. Regist. 36(247): 24888.

EPA. 1978. Report of the ad hoc study group on pentachlorophenol and contaminants. US Environmental Protection Agency. EPA/SAB/78/001. 170 pp.

Erk, S., Taylor, M.L. and Tiernan, T.O. 1979. Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin residues on metal surfaces by GC-MS. Chemosphere 8: 7-14 (see App. III-B.4).

Esposito, M.P., Tiernan, T.O. and Dryden, F.E. 1980. Dioxins. US Environmental Protection Agency. EPA 600/2-80-197. 351 pp.

Fanelli, R., Bertoni, M.P., Bonfanti, M., Castelli, M.G., Chiabrando, C., Martelli, G.P., Noe, M.A., Noseda, A. and Sbarra, C. 1980. Routine analysis of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in biological samples from the contaminated area of Seveso, Italy. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 24: 818-823 (see App. I-4).

Firestone, D. 1977a. Determination of polychlorodibenzo-p-dioxins and polychlorodibenzofurans in commercial gelatins by gas-liquid chromatography. J. Agric. Food Chem. 25: 1274-1280 (see App. I-19).

Firestone, D. 1977b. Chemistry and analysis of pentachlorophenol and its contaminants. FDA By-lines 2: 57-89.

Firestone, D. 1977c. Report on oils and fats. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 60: 354 .

Firestone, D., Ress, J., Brown, N.L., Barron, R.P. and Damico, J.N. 1972. Determination of polychlorodibenzo-p-dioxins and related compounds in commercial chlorophenols. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 55: 85-92 (see App. III-A.12).

Firestone, D., Clower, M.Jr., Borsetti, A.P., Teske, R.H. and Long, P.E. 1979. Polychlorodibenzo-p-dioxin and pentachlorophenol residues in milk and blood of cows fed technical pentachlorophenol. J. Agric. Food Chem. 27: 1171-1177 (see App. I-12).

Freshe, H. and Timme, G. 1980. Quantitative residue analytical reliability: beautitude through the application of latitude. Residue Rev. 73: 27-47.

Gunther, F.A. 1970. Pesticide residues in the total environment: Reliable detection and determination, migration, and legislative control and surveillance programmes. Pure Appl. Chem. 21: 355-376.

Harless, R.L. and Lewis, R.G. 1980. Quantitative capillary column gas chromatography - mass spectrometry methods of analysis for toxic organic compounds. Symp.: Practical solutions to quantitative capillary column gas chromotography. Conf: Anal. Chem. Appl. Spectro. Atlantic City, N.J. March 1980. (MS 34 pp.).

Harless, R.L. and Oswald, E.O. 1978. Gas chromatography/mass spectrometry interface for glass capillary columns. Paper presented at 26th Ann. Conf. Mass Spectrom. May 28-June 2 1978. (MS 6 pp.).

Harless, R.L., Oswald, E.O., Wilkinson, M.K., Dupuy, A.E.Jr., McDaniel, D.D. and Tai, H. 1980. Sample preparation and gas chromatography - mass spectrometry determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Anal. Chem. 52: 1239-1245 (see App. I-3).

Hass, J.R. and Friesen, M.D. 1979. Qualitative and quantitative methods for dioxin analysis. Ann. N.Y. Acad. Sci. 320: 28-42.

Hass, J.R., Friesen, M.D., Harvan, D.J. and Parker, C.E. 1978. Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins in biological samples by negative chemical ionization mass spectrometry. Anal. Chem. 50: 1474-1479 (see App. I-18).

Horowitz, W., Kamps, L.R. and Boyer, K.W. 1980. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 63: 1344-1354.

Huckins, J.N., Stalling, D.L. and Smith, W.A. 1978. Foam charcoal chromatography for analysis of polychlorinated dibenzodioxins in Herbicide Orange. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 61: 32-38 (see App. III-B.6).

Hummel, R.A. 1977. Clean-up techniques for the determination of parts per trillion residue levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD). J. Agric. Food Chem. 25: 1049-1053 (see App. I-21).

Hutzinger, O., Olie, K., Lustenhouwer, J.W.A., Okey, A.B., Bandiera, S. and Safe, S. 1981a. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans: a bioanalytical approach. Chemosphere 10: 19-25.

Hutzinger, O., Frei, R.W., Merian, E. and Pocchiari, F. (eds). 1981b. Impact of chlorinated dioxins and related compounds on the environment. Pergamon Press, Oxford. (In Press).

IARC. 1977. In Chlorinated dibenzodioxins. Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to man. 15: 48-102.

Jansson, B., Sundström, G. and Ahling, B. 1978. Formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins during combustion of chlorophenol formulations. Sci. Total Environ. 10: 209-217 (see App. II-10).

Jensen, S. and Renberg, L. 1972. Contaminants in pentachlorophenol: chlorinated dioxins and predioxins (Chlorinated hydroxydiphenylethers). Ambio 1: 62-65 (see App. III-A.13).

Jones, P.A. 1981. Chlorinated phenols in the environment. Environmental Protection Service, Environment Canada. Economic and Technical Review Rpt. EPS-3-EC-81-2. 434 pp.

Kimble, B.J. and Gross, M.L. 1980. Tetrachlorodibenzo-p-dioxin quantitation in stack-collected coal fly ash. Science 207: 59-61 (see App. II-8).

Kimbrough, R.D. (ed). 1980. Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products. Top. Environ. Health 4: 406 pp.

Kooke, R.M.M., Lustenhouwer, J.W.A., Olie, K. and Hutzinger, O. 1981. Extraction efficiencies of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from fly ash. Anal. Chem. (In Press) (see App. II-5).

Lamberton, J., Griffin, D., Arbogast, B., Inman, R. and Deinzer, M. 1979. The determination of polychlorodibenzo-p-dioxins in pentachlorophenol and wood treatment solutions. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 40: 816-822.

Lamparski, L.L. and Nestrick, T.J. 1980. Determination of tetra-, hexa-, hepta- and octachlorodibenzo-ρ-dioxin isomers in particulate samples at parts per trillion levels. Anal. Chem. 52: 2045-2054 (see App. II-2).

Lamparski, L.L. and Nestrick, T.J. 1981. Synthesis and identification of the 10 hexachlorodibenzo-ρ-dioxin isomers by high performance liquid and packed column gas chromatography Chemosphere 10: 3-18.

Lamparski, L.L., Mahle, N.H., and Shadoff, L.A. 1978. Determination of pentachlorophenol, hexachlorodibenzo-ρ-dioxin, and octachlorodibenzo-ρ-dioxin in bovine milk. J. Agric. Food Chem. 26: 1113-1116 (see App. I-15).

Lamparski, L.L., Nestrick, T.J. and Stehl, R.H. 1979. Determination of ultra-trace concentrations of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-ρ-dioxin in fish. Anal Chem. 51: 1453-1458.

Langhorst, M.L. and Shadoff, L.A. 1980. Determination of parts-per-trillion concentrations of tetra-, hexa-, hepta- and octachlorodibenzo-ρ-dioxins in human milk samples. Anal Chem. 52: 2037-2044 (see App. I-7).

Levin, J.O. and Nilsson, C.A. 1977. Chromatographic determination of polychlorinated phenols, phenoxyphenols, dibenzofurans and dibenzodioxins in wood-dust from worker environments. Chemosphere 6: 443-448 (see App. I-20).

Liberti, A. and Brocco, D. 1981. Formation of polychlorodibenzofurans in urban incinerators emissions. In Impact of chlorinated dioxins and related compounds on the environment. Edited by O. Hutzinger, R.W. Frei, E. Merian and E. Pocchiari. Pergamon Press, Oxford. pp. 245-251 (In Press) (see App. II-1).

Lustenhouwer, J.W.A., Olie, K. and Hutzinger, O. 1980. Chlorinated dibenzo-ρ-dioxins and related compounds in incinerator effluents: A review of measurements and mechanisms of formation. Chemosphere 9: 501-522 (see App. II-4).

Mahle, N.H., Higgins, H.S. and Getzendaner, M.E. 1977. Search for the presence of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-ρ-dioxin in bovine milk. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 18: 123-130 (see App. I-22).

Masuda, Y., Kagawa, R. and Kuratsune, M. 1976. Determination of polychlorinated dibenzo-ρ-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by exhaustive chlorination method. (In Japanese). Shokuhin Eiseigaku Zasshi 17: 451-455 (see App. III-A.7 and III-C.2.

McKinney, J., Albro, P., Luster, M., Corbett, B., Schroeder, J. and Lawson, L. 1981. Development and reliability of a radioimmunoassay for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. In Impact of chlorinated dioxins and related compounds on the environment Edited by O. Hutzinger, R.W. Frei, E. Merian and F. Pocchiari. Pergamon Press, Oxford. pp. 67-75 (In Press).

Mieure, J.P., Hicks, O., Kaley, R.G. and Michael, R.P. 1977. Determination of trace amounts of chlorodibenzo-p-dioxins and chlorodibenzofurans in technical grade pentachlorophenol. J. Chromatogr. Sci. 15: 275-277 (see App. III-A.3).

Mitchum, R.K., Moler, G.F. and Korfmacher, W.A. 1980. Combined capillary gas chromatography/atmospheric pressure negative chemical ionization/mass spectrometry for the determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxins in tissue. Anal. Chem. 52: 2278-2282 (see App. I-9).

Mitchum, R.K., Korfmacher, W.A., Moler, G.F. and Stalling, A.L. 1981. Combined capillary gas chromatography/atmospheric pressure negative chemical ionization/mass spectrometry of the 22 isomeric tetrachlorodibenzo-p-dioxins. Anal. Chem. (submitted ?).

Moore, J.A. (ed) 1973. Perspective on chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans. Environ. Health Persp. 5: 313 pp.

Nestrick, T.J., Lamparski, L.L. and Stell, R.H. 1979. Synthesis and identification of the 22 tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers by high performance liquid chromatography and gas chromatography. Anal. Chem: 51: 2273-2281.

Nestrick, T.J., Lamparski, L.L. and Townsend, D.I. 1980. Identification of tetrachlorodibenzo-p-dioxin isomers at the 1-ng level by photolytic degradation and pattern recognition techniques. Anal. Chem. 52: 1865-1874.

Nicholson, W.J. and Moore, J.A. (ed). 1979. Health effects of halogenated aromatic hydrocarbons. Ann. N.Y. Acad. Sci. 320: 730 pp.

Norstrom, A., Rappe, C., Lindahl, R. and Buser, H.R. 1979. Analysis of some older Scandinavian formulations of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxy acetic acid for contents of chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans. Scand. J. Work Environ. Health. 5: 375-378 (see App. III.B-2).

Norstrom, R.J., Risebrough, R.W. and Cartwright, D.J. 1976. Elimination of chlorinated dibenzofurans associated with polychlorinated diphenyls fed to mallards (Anas platyrhynchos). Toxicol. Appl. Pharmacol. 37: 217-228.

Norstrom, R.J., Hallett, D.J., Simon, M. and Mulvihill, M.J. 1981. Analysis of Great Lakes herring gull eggs for tetrachlorodibenzo-ρ-dioxins. In Impact of chlorinated dioxins and related compounds on the environment. Edited by O. Hutzinger, R.W. Frei, E. Merian and F. Pocchiari. Pergamon Press, Oxford. pp. 173-181 (In Press). (see App. I-1 and App. IV).

NRC. 1981. Prudent practices for handling hazardous chemicals in laboratories. Committee on hazardous substances in the laboratory. National Research Council (US). National Academy Press, Washington, D.C. 291 pp.

O'Keefe, P.W., Meselson, M.S. and Baughman, R.W. 1978. Neutral cleanup procedure for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-ρ-dioxin residues in bovine fat and milk. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 61: 621-626 (see App. I-16).

Olie, K. and Hutzinger, O. 1978. Detection of polychlorodibenzodioxins in fly ash and flue gas of municipal incinerators. In Recent developments in mass spectrometry in biochemistry and medicine. Edited by A. Frigerio. Plenum Press, New York. pp. 555-562. (see App. II-11).

Olie, K., Vermeulen, P.L. and Hutzinger, O. 1977. Chlorodibenzo-ρ-dioxins and chlorodibenzofurans are trace components of fly ash and flue gas of some municipal incinerators in the Netherlands. Chemosphere 6: 455-459 (see App. II-11).

Pfeiffer, C.D. 1976. Determination of chlorinated dibenzo-ρ-dioxins in pentachlorophenols by liquid chromatography. J. Chromotogr. Sci. 14: 386-391 (see App. III-A.5).

Pfeiffer, C.D., Nestrick, T.J. and Kocher, C.W. 1978. Determination of chlorinated dibenzo-ρ-dioxins in purified pentachlorophenol by liquid chromatography. Anal. Chem. 50: 800-804 (see App. III-A.2).

Phillipson, D.W. and Puma, B.J. 1980. Identification of chlorinated methoxybiphenyls as contaminants in fish and as potential interferences in the determination of chlorinated dibenzo-ρ-dioxins. Anal. Chem. 52: 2328-2332 (see App. I-10).

Polzhofer, K. 1979. Bestimmung von 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäurealkylestern und daraus hergestellten Herbicid-Präparaten. 2. Lebensm. Unters. Forsch. 168: 21-24 (see App. III.B.5).

Porter, M.L. and Burke, J.A. 1971. Separation of three chlorodibenzo-p-dioxins from some polychlorinated biphenyls by chromatography on a alumina oxide column. J. Assoc. Off. Anal. Chem. 54: 1426-1428 (see App. III-C.3).

Ramel, C. (ed). 1978. Chlorinated phenoxy acids and their dioxins. Ecol. Bull. 27: 302 pp.

Rao, K.R. (ed). 1978. Pentachlorophenol: Chemistry, pharmacology and environmental toxicology. Plenum Press, New York. 402 pp.

Rappe, C. and Nilsson, C-A. 1972. An artifact in the gas chromatographic determination of impurities in pentachlorophenol. J. Chromatogr. 67: 247-253.

Rappe, C., Buser, H.R. and Bosshardt, H.P. 1978. Identification and quantitation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in 2,4,5-T-ester formulations and Herbicide Orange. Chemosphere 7: 431-438 (see App. III-B.7).

Ryan, J.J. and Pilon, J.C. 1980. High performance liquid chromatography in the analysis of chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans in chicken liver and wood shaving samples. J. Chromatogr. 197: 171-180 (see App. I-5).

Shadoff, L.A. and Hurmel, R.A. 1978. The determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in biological extracts by gas chromatography mass spectrometry. Biomed. Mass Spectrom. 5: 7-13.

Self, R. 1979. Recent development in the estimation of trace toxic substances in food. Biomed. Mass Spectrom. 6: 361-373.

Tiernan, T.O., Taylor, M.L., Erk, S.D., Solch, J.G., Van Ness, G. and Dryden, J. 1980. Dioxins:Volume II. Analytical method for industrial wastes. U.S. Environmental Protection Agency EPA 600/2-80-57. 67 pp. (see App. I-6).

Tosine, H. 1981. Method used by Ontario Ministry of the Environment primarily for the analysis of fish tissues and raw and treated waters. Appendix V. This document (see also App. I-2).

Townsend, D.I. 1980. The use of dioxin isomer group ratios to identify sources and define background levels of dioxins in the environment. J. Environ. Sci. Health B15: 571-609.

Van Ness, G.F., Solch, J.G., Taylor, M.L. and Tiernan, T.O. 1980. Tetrachlorodibenzo-ρ-dioxins in chemical wastes, aqueous effluents and soils. Chemosphere 9: 553-563 (see App. I-6).

Villanueva, E.C., Burse, V.W. and Jennings, R.W. 1973. Chlorodibenzo-ρ-dioxin contamination of two commercially available pentachorophenols. J. Agric. Food. Chem. 21: 739-740 (see App. III-A.9).

Villanueva, E.C., Jennings, R.W., Burse, V.W. and Kimborough, R.D. 1975. A comparison of analytical methods for chlorodibenzo-ρ-dioxins in pentachlorophenol. J. Agric. Food Chem. 23: 1089-1091.

Vogel, H. and Weeren, R.D. 1976. Bestimmung von 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-ρ-dioxin in 2,4,5-trichlorophenoxyessigsäure. Zh. Anal. Khim. 280: 9-13 (see App. III-B.8).

Woolson, E.A., Thomas, R.F. and Ensor, P.D.J. 1972. Survey of polychlorodibenzo-ρ-dioxin content in selected pesticides. J. Agric. Food Chem. 20: 351-354 (see App. III-A.11 and III-B.11).

Young, A.L., Thalken, C.E., Arnold, E.L., Cupello, J.M. and Cockerham, L.G. 1976. Fate of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-ρ-dioxin (TCDD) in the environment: Summary and decontamination recommendations. United States Air Force Academy, TR-76-18. 41 pp.

PUBLICATIONS

of the
du

Environmental Secretariat
Secrétariat de l'environnement

NRCC Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality
CNRC-Comité associé sur les critères scientifiques concernant l'état de l'environnement

NRCC No. / CNRC nº	
12678	Inventory of Pollution-Relevant Research in Canada. Interim Report, Vols. 1, 2. Etat de recherches sur la pollution au Canada. Rapport provisoire, Tomes 1, 2. 1972. 310 pp. $6.50.
14108	Inventory of Pollution-Relevant Research in Canada. Vols. 3, 4. Etat de recherches sur la pollution au Canada. Tomes 3, 4. 1975. 558 pp. $6.50.
12226	Environmental Fluoride (Special Report). 1971. 39 pp.
12226	Le fluor dans l'environnement. 1971. 41 pp.
13079	Detection and Inactivation of Enteroviruses in Water. 1973. 26 pp. $1.25.
13236	Détection et inactivation des entérovirus dans l'eau. 1973. 30 pp. $1.25.
13080	Problems and Selection of Topics for Compilation of Cause/Effect Data. 1973. 51 pp. $1.25.
13339	Problèmes et choix de thèmes en vue d'une compilation de données cause/effet. 1974. 45 pp. $1.25.
13501	The Effects of Pulp and Paper Wastes on Aquatic Life with Particular Attention to Fish and Bioassay Procedures for Assessment of Harmful Effects. 1973. 60 pp. $2.50.
13502	L'effet des déchets de pâtes et papier sur la vie aquatique. 1974. 75 pp. $2.50.
13566	A Criteria Digest on Radioactivity in the Environment. 1974. 53 pp. $1.50.
13567	Un résumé de critères sur la radioactivité dans l'environnement. 1974. 45 pp. $1.50.
13682	Lead in the Canadian Environment. 1973. 116 pp. $2.00.
13683	Le plomb dans l'environnement canadien. 1973. 130 pp. $2.00.
13684	Picloram: The Effects of Its Use as a Herbicide on Environmental Quality. 1974. 128 pp. $1.00.
13685	Piclorame: les effets de son utilisation comme herbicide sur l'état de l'environnement. 1974. 130 pp. $1.00.
13686	A Method of Monitoring Nationally for Possible Delayed Effects of Various Occupational Environments. 1974. 42 pp. $1.25.
13687	Une méthode de surveillance nationale des effets possibles, à long terme, du milieu professionnel sur la santé. 1974. 40 pp. $1.25.
13688	Environmental Cause/Effect Phenomena Relating to Technological Development in the Canadian Arctic. 1974. 125 pp. $2.00.
13689	Phénomènes environnementaux de cause à effet liés au progrès technique dans l'arctique. 1974. 128 pp. $2.00.
13690	The Application of the Phosphorus Loading Concept to Eutrophication Research. 1974. 42 pp. $1.25.
13691	Application du concept de la vitesse d'apport de phosphore par unité de surface à la recherche sur l'eutrophisation. 1974. 44 pp. $1.25.

Available through prepaid purchase orders from

En vente, moyennant commandes prepayées, au Service des

Publications, NRCC/CNRC
Ottawa, Ontario K1A 0R6

NRCC No. / CNRC nº	
14094	Chlordane: Its Effects on Canadian Ecosystems and Its Chemistry. 1974. 189 pp. $1.00.
14095	Chlordane: ses effets sur les ecosystèmes canadiens et sa chimie. 1975. 192 pp. $1.00
14096	Photochemical Air Pollution: Formation, Transport and Effects. 1975. 224 pp. $2.50.
14097	La pollution photochimique de l'air: sa formation, son transport et ses effets. 1976. 203 pp. $2.50
14098	Endosulfan: Its Effects on Environmental Quality. 1975. 100 pp. $1.25.
14099	Endosulfan: ses effets sur l'état de l'environnement. 1976. 98 pp. $1.25.
14100	Waterborne Dissolved Oxygen Requirements and Criteria With Particular Emphasis on the Canadian Environment. 1975. 111 pp. $2.00.
14101	Exigences et critères relatifs à l'oxygène dissous dans l'eau, et leurs particularités à l'environnement canadien. 1976. 111 pp. $2.00.
14102	Methoxychlor: Its Effects on Environmental Quality. 1975. 164 pp. $2.00.
14103	Méthoxychlore: ses effets sur l'état de l'environnement. 1976. 161 pp. $2.00.
14104	Fenitrothion: The Effects of Its Use on Environmental Quality and Its Chemistry. 1975. 162 pp. $2.00.
14105	Fénitrothion: effets de son utilisation sur l'état de l'environnement, et sa chimie. 1976. 164 pp. $2.00.
14106	Arboviruses and Human Health in Canada. 1975. 35 pp. $1.25.
14107	Arbovirus pathogènes au Canada. 1976. 40 pp. $1.25.
14109	Waste Heat in the Aquatic Environment. 1975. 40 pp. $1.00.
14110	Pollution thermique de l'environnement aquatique. 1976. 68 pp. $1.00.
15015	Sulphur and Its Inorganic Derivatives in the Canadian Environment. 1977. 426 pp. $5.00.
15016	Le soufre et ses dérivés mineraux dans l'environnement canadien. 1978. 441 pp. $5.00.
15017	Effects of Chromium in the Canadian Environment. 1976. 168 pp. $2.00.
15018	Les effets du chrome dans l'environnement canadien. 1977. 162 pp. $2.00.
15019	The Effects of Alkali Halides in the Canadian Environment. 1977. 171 pp. $2.00.
15020	Les effets des halogénures alcalins dans l'environnement canadien. 1977. 171 pp. $2.00.
15021	The Effects of Petroleum Refinery Liquid Wastes on Aquatic Life, with Special Emphasis on the Canadian Environment. 1976. 77 pp. $2.00.
15022	Les effets des déchets liquides du raffinage du pétrole sur la vie aquatique, particulièrement dans l'environnement canadien. 1977. 86 pp. $2.00.
15023	NTA (Nitrilotriacetic Acid) - An Ecological Appraisal. 1976. 46 pp. $1.25.
15024	NTA (acide nitrilotriacétique) - une analyse écologique. 1977. 48 pp. $1.25.
15383	Effects of Noise on Men. 1976. 87 pp. $2.50.
15384	Les effets du bruit sur l'homme. 1977. 92 pp. $2.50.
15385	*Bacillus thuringiensis*: Its Effects on Environmental Quality. 1976. 133 pp. $2.00.
15386	*Bacillus thuringiensis*: ses effets sur l'état de l'environnement. 1977. 127 pp. $2.00.
15387	Medicare Data: Its Use in Defining the Effects of the Environment on Health. 1977. 164 pp. $2.50.
15388	Les statistiques de l'assurance-maladie et leur rôle dans la définition de l'influence de l'environnement sur la santé. 1978. 166 pp. $2.50.

NRCC No.
CNRC nº

15389 Fenitrothion: The Long Term Effects of Its Use in Forest Ecosystems - Current Status. 1977. 18 pp. $1.00.

16074 Fénitrothion: effets à long terme de son utilisation dans les écosystèmes forestiers - situation actuelle. 1977. 20 pp. $1.00.

15391 Effects of Arsenic in the Canadian Environment. 1978. 363 pp. $2.00.

15392 Les effets de l'arsenic sur l'environnement canadien. 1979. 415 pp. $2.00.

16073 Proceedings of a Symposium on Fenitrothion: The Long-Term Effects of Its Use in Forest Ecosystems.
Comptes rendus du symposium sur le fénitrothion: les effets à long terme de son utilisation dans les écosystèmes forestiers.
1977. 628 pp. $10.00.

16075 Phenoxy Herbicides: Their Effects on Environmental Quality with Accompanying Scientific Criteria for 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin (TCDD). 1978. 440 pp. $2.00.

16076 Herbicides phénoxy - analyse de leurs effets sur l'état de l'environnement accompagnée de critères scientifiques à l'égard de la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxine (TCDD). 1979. 452 pp. $2.00.

16077 Polychlorinated Biphenyls: Biological Criteria for an Assessment of Their Effects on Environmental Quality. 1978. 172 pp. $2.00.

16078 Polychlorobiphényles: critères biologiques pour évaluer leurs effets sur l'état de l'environnement. 1979. 208 pp. $2.00.

16079 Ecotoxicology of Chlorpyrifos. 1978. 314 pp. $2.00.

16080 Ecotoxicologie du chlorpyrifos. 1979. 250 pp. $2.00.

16081 Environmental Fluoride 1977. 1978. 152 pp. $2.00.

16082 Le fluorure dans l'environnement, 1977. 1979. 175 pp. $2.00.

16446 Effects of Ultraviolet Radiation on Man. 1978. 90 pp. $2.00.

16447 Les effets du rayonnement ultraviolet sur l'homme. 1979. 91 pp. $2.00.

16448 The Biological Effects of Radio-frequency and Microwave Radiation. 1979. 244 pp. $5.00.

16449 Effets biologiques des radiofréquences et des micro-ondes. 1980. 244 pp. $5.00.

16450 The Aqueous Chlorination of Organic Compounds: Chemical Reactivity and Effects on Environmental Quality. 1978. 136 pp. $2.00.

16451 Chloration en milieu aqueux de composés organiques: réactivité chimique et effets sur l'état de l'environnement. 1979. 149 pp. $2.00.

16452 Effects of Asbestos in the Canadian Environment. 1979. 185 pp. $3.00.

16453 Les effets de l'amiante dans l'environnement au Canada. 1980. 202 pp. $3.00.

16454 Copper in the Aquatic Environment: Chemistry, Distribution, and Toxicology. 1979. 227 pp. $3.00.

16455 Le cuivre dans l'environnement aquatique: chimie, répartition et toxicologie. 1980. 249 pp. $3.00.

16736 Effects of Lead in the Environment - 1978. Quantitative Aspects. 1979. 779 pp. $5.00.

16737 Effets du plomb dans l'environnement - 1978. Aspects quantitatifs. 1980. 853 pp. $5.00

16738 Report of a Special Conference on Hearing Threshold Levels of "Isolated" Human Populations.
Comptes rendus du symposium spécial sur les niveaux d'audition des populations humaines "isolées".
1978. 104 pp. $3.00.

16739 Effects of Mercury in the Canadian Environment. 1979. 290 pp. $3.00.

16742 Effets du mercure dans l'environnement au Canada. 1980. 292 pp. $3.00.

NRCC No.
CNRC nº

16740 Carbofuran: Criteria for Interpreting the Effects of Its Use on Environmental Quality. 1979. 191 pp. $2.00.

16741 Carbofurane: critères pour interpréter les effets de son utilisation sur l'état de l'environnement. 1980. 184 pp. $2.00.

16743 Effects of Cadmium in the Canadian Environment. 1979. 148 pp. $3.00.

16744 Les effets du cadmium dans l'environnement canadien. 1979. 150 pp. $3.00.

16745 Effects of Lead in the Canadian Environment - 1978. Executive Report.
Effets du plomb dans l'environnement canadien - 1978. Rapport administratif.
1979. 24 pp. $1.00.

17581 Water Hardness, Human Health, and the Importance of Magnesium. 1979. 119 pp. $3.00.

17582 Dureté de l'eau, santé et importance du magnésium. 1980. 123 pp. $3.00.

17583 Phthalate Esters in the Aquatic Environment. 1980. 108 pp. $3.00.

17584 Esters phtaliques dans l'environnement aquatique. 1981. 110 pp. $3.00.

17585 Executive Reports: Effects of Chromium, Alkali Halides, Arsenic, Asbestos, Mercury, and Cadmium in the Canadian Environment. 80 pp.
Rapports Administratifs: effets du chrome, des halogénures alcalins, de l'arsenic, de l'amiante, du mercure, et du cadmium sur l'environnement canadien. 92 pp.
1980. $3.00.

17586 A Case Study of a Spill of Industrial Chemicals - Polychlorinated Biphenyls and Chlorinated Benzenes. 1980. $5.00.

17587 Effects of Yellow Phosphorus in the Canadian Environment. 1981. 110 pp. $3.00.

17588 Effets du phosphore blanc sur l'environnement canadien. 1981. 112 pp. $3.00.

17589 Zinc in the Aquatic Environment: Chemistry, Distribution, and Toxicology. 1981. 145 pp. $3.00.

17590 Le zinc dans l'environnement aquatique: chimie, répartition et toxicologie. 1981. 152 pp. $3.00.

18128 Intestinal Parasites of Man in the Canadian Environment. 1980. 69 pp. $2.00.

18129 Les parasites intestinaux de l'homme dans l'environnement canadien. 1980. 70 pp. $2.00.

18130 The Ecological Consequences of Dredging and Dredge Spoil Disposal in Canadian Waters. 1982. 142 pp. $5.00.

18132 Effects of Vanadium in the Canadian Environment. 1980. 94 pp. $2.00.

18133 Effets du vanadium dans l'environnement canadien. 1981. 92 pp. $2.00.

18134 Radioactivity in the Canadian Environment. 1980. 129 pp. $3.00.

18135 La radioactivité dans l'environnement canadien. 1981. 133 pp. $3.00.

18156 The Report of the *ad hoc* Panel Convened by the National Research Council of Canada to Review the Spill of Polychlorinated Biphenyls at the Federal Pioneer Ltd. Site in Regina, Saskatchewan. 30 January 1980. 15 pp.

18467 Hydrogen Sulfide in the Atmospheric Environment: Scientific Criteria for Assessing its Effects on Environmental Quality. 1981. 196 pp. $5.00.

18469 Ethylenethiourea: Criteria for the Assessment of its Effects on Man. 1980. 149 pp. $3.00.

18470 Ethylène-thiourée: critères pour evaluer ses effets sur l'homme. 1981. 187 pp. $3.00.

NRCC No.
CNRC No.

18471 Pesticide-Pollinator Interactions. 1981. 190 pp. $5.00.

18472 Interactions entre pesticides et pollinisateurs. 1981. 223 pp. $5.00.

18473 Effects of Aerosols on Atmospheric Processes. 1982. 208 pp. $8.00.

18475 Acidification in the Canadian Aquatic Environment: Scientific Criteria for Assessing the Effects of Acidic Deposition on Aquatic Ecosystems. 1981. 369 pp. $10.00.

18476 Acidification dans l'environnement aquatique au Canada: critères scientifiques pour évaluer les effets du dépôt acide sur les écosystèmes aquatiques. 1982. 377 pp. $10.00.

18566 Thermal Effects Upon Fishes. 1982. 200 pp. $8.00.

18568 Effects of Nickel in the Canadian Environment. 1981. 352 pp. $4.00.

18569 Effets du nickel sur l'environnement canadien. 1982. 347 pp. $4.00.

18570 A Screen for the Relative Persistence of Lipophilic Organic Chemicals in Aquatic Ecosystems - An Analysis of the Role of a Simple Computer Model in Screening.
I. A Simple Computer Model as a Screen for Persistence.
II. An Introduction to Process Analyses and Their Use in Preliminary Screens of Chemical Persistence.
1981. 302 pp. $8.00.

18572 Effects of Propoxur on Environmental Quality with Particular Reference to its Use for Control of Biting Flies. 1982. 238 pp. $8.00.

18574 Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins: Criteria for Their Effects on Man and his Environment. 1981. 251 pp. $8.00.

18575 Polychlorodibenzo-*p*-dioxines: critères relatifs à leurs effets sur l'homme et son environnement. 1982. 276 pp. $8.00.

18576 Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins: Limitations to the Current Analytical Techniques. 1981. 184 pp. $8.00.

18578 Chlorinated Phenols: Criteria for Environmental Quality. 1982. 191 pp. $8.00.

18978 Workshop on the Combined Effects of Xenobiotics. Atelier sur les effets combinés des xenobiotiques. 1982. 253 pp. $5.00.

18979 Aminocarb: The Effects of its Use on the Forest and the Human Environment. 1982. 253 pp. $8.00.

19244 Ultrasound: Characteristics and Biological Action. 1981. 284 pp. $8.00.

19245 Les ultrasons: caractéristiques et action biologique. 1982. 284 pp. $8.00.

NRCC No.
CNRC nº

19246 The Effects of Cyanides on Aquatic Organisms with Emphasis upon Freshwater Fishes. 1982. 139 pp. $5.00.

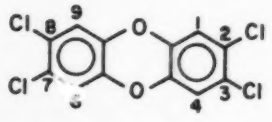
19248 Biting Flies in Canada: Health Effects and Economic Consequences. 1982. 157 pp. $5.00.

Available through prepaid purchase orders from

En vente, moyennant commandes prepayées, au Service des

Publications, NRCC/CNRC
Ottawa, Ontario K1A 0R6

Tableau 1-1. Liste des congénères de polychloro-dibenzo-p-dioxine[α], par homologues[β] et par isomères[γ]; (nombre d'isomères).



Méthode de numérotation

MONOCHLORO-(2)

1; 2;

DICHLORO-(10)

1,2; 1,3; 1,4;
1,6; 1,7; 1,8;
1,9; 2,3; 2,7;
2,8;

TRICHLORO-(14)

1,2,3; 1,2,4;
1,2,6; 1,2,7;
1,2,8; 1,2,9;
1,3,6; 1,3,7;
1,3,8; 1,3,9;
1,4,6; 1,4,7;
1,7,8; 2,3,7;

TETRACHLORO-(22)

1,2,3,4; 1,2,3,6;
1,2,3,7; 1,2,3,8;
1,2,3,9; 1,2,4,6;
1,2,4,7; 1,2,4,8
1,2,4,9; 1,2,6,8
1,2,6,7; 1,2,7,8;
1,2,6,9; 1,2,8,9;
1,2,7,9; 1,3,6,9;
1,3,6,8; 1,3,7,9;
1,3,7,8; 1,4,7,8;
1,4,6,9; 2,3,7,8;

PENTACHLORO-(14)

1,2,3,4,6; 1,2,3,4,7;
1,2,3,6,7; 1,2,3,6,8;
1,2,3,6,9; 1,2,3,7,8;
1,2,3,7,9; 1,2,3,8,9;
1,2,4,6,7; 1,2,4,6,8;
1,2,4,6,9; 1,2,4,7,8;
1,2,4,7,9; 1,2,4,8,9;

HEXACHLORO-(10)

1,2,3,4,6,7;
1,2,3,4,6,8;
1,2,3,4,6,9;
1,2,3,4,7,8;
1,2,3,6,7,8;
1,2,3,6,7,9;
1,2,3,6,8,9;
1,2,3,7,8,9;
1,2,4,6,7,9;
1,2,4,6,8,9;

HEPTACHLORO-(2)

1,2,3,4,6,7,8;
1,2,3,4,6,7,9;

OCTACHLORO-(1)

1,2,3,4,6,7,8,9;

[α] Le terme congénère désigne tout isomère de chaque homologue; par conséquent, il existe en tout 75 congénères de PCDD

[β] Dans le présent document, le mot homologue désigne un groupe d'isomères portant un nombre donné d'atomes de chlore; l'homologue tétrachloro a donc 22 isomères.

[γ] Chaque isomère est défini par la position particulière qu'occupent les atomes de chlore de l'homologue.